

## Tesis Doctoral

# Revisión de métodos para la valoración de vanadio en aceros

Romanelli, Alfredo Américo

1961

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the Master's and Doctoral Theses Collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Romanelli, Alfredo Américo. (1961). Revisión de métodos para la valoración de vanadio en aceros. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.  
[http://hdl.handle.net/20.500.12110/tesis\\_n1090\\_Romanelli](http://hdl.handle.net/20.500.12110/tesis_n1090_Romanelli)

**Cita tipo Chicago:**

Romanelli, Alfredo Américo. "Revisión de métodos para la valoración de vanadio en aceros". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1961.  
[http://hdl.handle.net/20.500.12110/tesis\\_n1090\\_Romanelli](http://hdl.handle.net/20.500.12110/tesis_n1090_Romanelli)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Revisión de Métodos para la Valoración de  
Vanadio en Aceros

Alfredo Américo Romanelli

TESIS 1961

Tesis presentada para optar el  
Título de Doctor en Química

1961

Padrino de Tesis:

Dr. J. M. Bach

Expreso mi reconocimiento al Dr. J.M.Bach, Profesor de Química Analítica Cuantitativa, por haber tomado bajo su dirección el presente trabajo.

Me es grato, asimismo, dejar constancia de mi agradecimiento a la Dra. Haydee Armándola de Alderuccio quien me orientó con sus valiosas indicaciones.

Agradezco a la Dirección de Obras Sanitarias de la Nación ~~el~~ haberme permitido efectuar este estudio en los laboratorios de dicha repartición, y al personal de los mismos por la ayuda prestada durante su realización.

A mi señora, hijos, padres y hermanos

Al Dr. Ventura Morera

## INDICE

	<u>Página</u>
 <u>PARTE TEORICA</u>	
Vanadio. Origen, propiedades y usos . . . . .	1
Efectos de los elementos de aleación y de los elementos en los aceros. . . . .	4
Análisis cualitativo. . . . .	8
Reacciones por vía húmeda . . . . .	8
Reactivos inorgánicos . . . . .	8
Reactivos orgánicos . . . . .	13
Reacciones por vía seca . . . . .	16
Separaciones. . . . .	22
Análisis cuantitativo . . . . .	28
Métodos gravimétricos . . . . .	28
Métodos volumétricos. . . . .	31
Métodos colorimétricos. . . . .	37
 <u>PARTE EXPERIMENTAL</u>	
Elección de la reacción colorimétrica más conveniente .	55
Reacción con el peróxido de hidrógeno . . . . .	55
Reacción con el ácido fosfotúngstico. . . . .	57
Reacción con la oxina . . . . .	61
Elección del método a utilizar para la determinación de vanadio. . . . .	62
Técnicas que determinan el vanadio previa extracción .	62
Técnicas que determinan el vanadio sin extracción : : :	70
Modificaciones propuestas . . . . .	83
Análisis de distintos tipos de aceros . . . . .	94
Determinación de vanadio en aceros con un contenido de cromo menor de 4 % . . . . .	94
cromo mayor de 4 % . . . . .	95

Determinación de vanadio en aceros inoxidables del tipo 18/8.	98
Determinación de vanadio en aceros al cromo-tungsteno-vanadio y al cromo vanadio . . . . .	100
Técnica propuesta para la determinación de vanadio en aceros.	102
CONCLUSIONES . . . . .	107



P A R T E    T E O R I C A

## VANADIO

### Origen, propiedades y usos (1),(2),(3)

Andrés Manuel del Río, en 1801, descubrió el metal que se conoce con el nombre de vanadio, según confirmó posteriormente Sefström, y al que primeramente dió el nombre de Eritronio. Este metal está muy extendido en la corteza terrestre y su abundancia es relativamente grande, pues, según Kirchberg, contiene 0,018 % de V aproximadamente del mismo orden que el del Ni, pero existen pocos depósitos con concentración suficiente para ser explotados. Así, en general, este metal se obtiene como subproducto.

En forma muy dividida aparece en el granito, arcilla, minas de Fe y Cr y en el petróleo, en mezcla grosera en las menas de Pb, Zn y Cu, en las que está presente en forma de vanadato del metal correspondiente. En algunos países se han separado cantidades importantes de este metal por tratamiento de los hollines formados en la combustión del aceite combustible (fuel-oil). También se recupera el V de los polvos de chimenea formados en la combustión del petróleo de Venezuela.

El mineral más importante de V es la patronita,  $V_2S_5$  (o más bien  $V_2S_3$ . 11 S; 39 % de V) que se halla extendido por América del Sur, y la mina más interesante se encuentra en Perú, en los Andes, a 2.500 metros sobre el nivel del mar.

La base de casi todos los métodos de extracción del V es tostar las menas sulfuradas en aire para convertir el sulfuro en óxido. El óxido más conocido es el pentóxido,  $V_2O_5$ , que se produce calentando muchas de las combinaciones de V en aire. Así, a partir de la patronita se obtiene el óxido vanádico después de la tostación para eliminar lo más posible el S y formar un óxido que contiene aproximadamente un 40 % de óxido vanádico. Lixiviando el producto de tostación con ácido sulfúrico y desecando el residuo de la filtración se obtiene el óxido vanádico bruto. Realizando la lixiviación con álcali o carbonato de sodio, el V se disuelve al estado de vanadato de sodio, y de la solución formada se obtiene óxido vanádico de gran calidad al acidularla con ácido sulfúrico.

Debido al gran empleo del vanadio en la industria siderúrgica, ya que hay poca demanda del metal puro, que es difícil de obtener, moderadamente el concentrado de la tostación de la patronita se reduce directamente a ferro-vanadio con carbón o silicio en el horno eléctrico. También se parte para obtener el ferro-vanadio del óxido vanádico o de los concentrados de vanadio resultantes, por ejemplo, del tratamiento de la carnotita o de los minerales de hierro, como se hace en Alemania. La mayor parte del vanadio para usos metalúrgicos se adquiere en forma de ferro-vanadio, que contiene generalmente en América del 35 al 55 % de V, y en algunos países europeos alrededor del 80 %.

Por reducción del óxido vanádico con Al se obtiene un metal del 95 al 96 % de pureza. El V más puro se obtiene por reducción del óxido con Ca muy puro en presencia de cloruro cálcico en una atmósfera regulada, y por electrólisis de una solución de trióxido de vanadio en vanadato cálcico fundido. E. D. Gregory reduce el óxido vanádico con hidrógeno a óxido vanadoso  $V_2O_3$ , y a este con Ca en presencia de cloruro cálcico al estado metálico. La reducción del cloruro de vanadio con Mg es más económica que la del óxido por Ca por el menor precio del Mg, pero es una operación difícil el manejo del cloruro de vanadio. El cloruro ha de estar libre de oxígeno, y puesto que el cloruro y el oxiclорuro son volátiles, su separación ha de ser por destilación fraccionada. Existe una suficiente diferencia en sus puntos de ebullición, pero los vapores forman una neblina difícil de condensar.

El V es blanco, brillante, parecido al antimonio, cuya densidad, punto de fusión y coeficiente de dilatación, son próximos a los del circonio. Tiene una gran dureza, admite muy bien el pulido y no se altera en el aire. El V, a temperaturas moderadamente elevadas, reacciona con el oxígeno y el nitrógeno y adsorbe el hidrógeno. La oxidación comienza a unos 300°C, y por encima de 400°C se intensifica mucho. El nitruro se forma por encima de 700°C. El óxido y el nitruro son solubles en el metal. El vanadio puro es muy resistente a la corrosión producida por pulverizaciones salinas, agua

del mar y ácidos reductores a concentraciones moderadas. El V tiene buena características antiincrustantes.

El V se trabaja con relativa facilidad a temperaturas un poco elevadas inclusive se han realizado con él operaciones de estampación. El mecanizado del V se parece al del acero laminado en frío.

Efectos de los elementos de aleación y de los elementos  
accidentales en los aceros.(4),(5)

El acero es el metal de más amplias posibilidades que se conoce, porque sus propiedades físicas y mecánicas pueden modificarse grandemente para adaptarlas a las necesidades del empleo. Las influencias que sobre el Fe ejercen los elementos que se unen para formar el acero son fundamentales para el logro de esa variedad de propiedades que el metal puede presentar.

Los elementos C, Mn, P, S y Si son los que acompañan al Fe en el acero al carbono. No se consideran como elementos de aleación, aunque algunos de ellos forman aleaciones con el Fe, porque el significado usual de las palabras acero aleado lleva implícita la idea del uso de elementos tales como el Ni, Cr, V o Mo.

Los elementos de aleación pueden agruparse en cuatro clases:

- 1a.- Esta comprende aquellos elementos que se disuelven en el Fe en todas las proporciones. Suelen llamárseles fortalecedores de la ferrita, pues hacen al Fe más resistente y tenaz. Entre ellos tenemos al Mn y el Ni
- 2a.- En ésta están comprendidos aquellos elementos que se unen al C para formar carburos, compuestos químicos muy duros que, dispersos en una matriz de Fe más blanda, hacen al acero más duro y resistente. Entre estos elementos, llamados formadores de carburos, están el Cr, V y Mo.
- 3a.- Esta clase de elementos se emplean en la fabricación del acero para eliminar las impurezas perjudiciales, o para convertir en inofensiva cualquier impureza que pueda quedar en el metal como consecuencia de la limitación de los procesos de fabricación. Entre estos elementos están el Si y el Mn.
- 4a.- En ésta están aquellos elementos que se añaden al acero fundido para contrarrestar los efectos perjudiciales de los óxidos o gases. Estos elementos, entre los que se encuentran Al, Ti y Zr, no quedan en el acero en cantidad apreciable; se combinan con las impurezas y pasan

a la escoria.

Los elementos de las dos últimas clases se llaman desoxidantes o limpiadores. Los de los dos primeros grupos se conocen como elementos residuales ya que quedan en el acero. Cuando en el acero se encuentran cantidades pequeñas de elementos que no figuran en la composición específica del acero, estos elementos se designan como accidentales o impurezas.

Debe notarse que un elemento puede quedar dentro de dos o más de los grupos citados. Un elemento no puede llenar todas las funciones de los cuatro grupos, y, en muchos casos, el grupo a que el elemento corresponde, por la función que realiza, depende de la cantidad en que se encuentra y de qué otros elementos le acompañan en el acero.

Muchos elementos producen mejores efectos cuando se encuentran acompañados de otros que cuando están solos. Generalmente, siempre hay mejora por el empleo de varios juntos, y se conocen muy pocos casos de incompatibilidad.

El vanadio (3) se usa principalmente para conseguir aceros aleados de grano fino que respondan fácil y eficazmente al tratamiento químico. Se le emplea tanto por su valor como desoxidante como por los beneficios que reporta como elemento residual en el acero. Como desoxidante, disminuye las segregaciones y es capaz de realizar una limpieza del acero más completa que la que se consigue con Si o Mn. Para este objeto son precisas cantidades pequeñas (0,15 ‰), y no es más eficaz en mayores proporciones.

Como elemento residual de aleación se disuelve en el Fe y se combina con el C, aumentando la resistencia a la tracción y la relación elástica del acero, sin disminución sensible de la ductibilidad. Aumenta también la resistencia dinámica, resistencia al choque, a los esfuerzos alternos o fatiga y la resistencia a la abrasión. La afinidad de V para el nitrógeno hace que los aceros al vanadio sean apropiados para el endurecimiento superficial por cianuración.

El vanadio se utiliza mucho en los aceros de herramientas, porque amplía el margen de temple, dando mayor latitud al tratamiento térmico, y

produce un acero denso y de grano fino que conserva sus aristas de corte bajo duras condiciones de servicio.

Se conocen dos categorías de aceros al vanadio (4):

- a) aquellos cuyo carbono se encuentra combinado como cementita;
- b) los que contienen carburo de V, cementita y hierro.

Los carburos son estables a temperaturas altas y confieren, por lo tanto, una resistencia al ablandamiento, por lo cual son empleados en los aceros de corte rápidos. Produce también, en los aceros al Cr, una estructura de grano fino con gran tenacidad.

Los aceros al V con poco carbono, están constituidos por perlita y son parecidos a los aceros al carbono, siempre que la cantidad de V no exceda de 0,7 %; más allá aparece un constituyente especial, compuesto por carburos dobles. Los aceros al V presentan distintos constituyentes, según la cantidad de C y V.

La proporción de V más favorable en la confección de herramientas alcanza a 0,7 % de este elemento.

Bibliografía

- (1) JIMENO, Emilio y MORRAL, F.R.  
"Metalurgia general. Extractiva, física, mecánica y química"  
Universidad de Madrid, Madrid (1955)
- (2) WEEKS, Mary, E. y SANROMA, A.;  
Historia de los elementos químicos y de los elementos artificiales  
Manuel Marín, Barcelona (1949)  
  
DE HARDO, Juan, B.;  
"Metalurgia Física y sus Aplicaciones Industriales"  
Edit. Montesa, Cosó. Barcelona (1946)
- (4) RADEB, Ch., M.;  
"Metalurgia de los aceros de calidad"  
Edit. Aguilar, S.A. de ediciones (1951)
- (5) BAIN, Edgar, C.  
"Functions of the alloying elements in steel"
- (6) HOSTEIN, Juan, Raúl;  
"Métodos analíticos de aceros, aceros aleados, ferroaleaciones y  
técnica metalográfica"  
Aristides Quillet, Buenos Aires (1945)



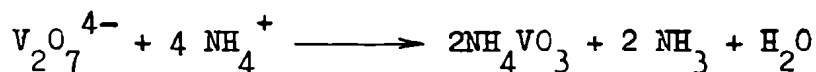
ANALISIS CUALITATIVO (1),(2)

Según Vogel, los compuestos más importantes del V provienen de los óxidos  $V_2O_4$  y  $V_2O_5$  que poseen propiedades ácidas, principalmente el último. El pentóxido de V, el anhídrido del ácido vanádico, es solo escasamente soluble en agua, pero se disuelve fácilmente en soluciones concentradas de hidróxidos alcalinos formando vanadatos. El ácido vanádico existe en forma de compuestos meta, piro y orto ( $HVO_3$ ,  $H_4V_2O_7$  y  $H_3VO_4$  respectivamente). Los vanadatos son más estables y los ortovanadatos menos estables. Una solución de ortovanadato pasa por ebullición a metavanadato; el pirovanadato es una forma intermedia por la que pasa el ortovanadato al transformarse en metavanadato.

A. Reacciones por vía húmeda

I. Con reactivos inorgánicos

1. Cloruro de amonio: Por adición de este reactivo, al estado sólido, a una solución de vanadato alcalino se produce la separación de metavanadato de amonio, incoloro, cristalino, poco soluble en la solución de cloruro de amonio concentrado

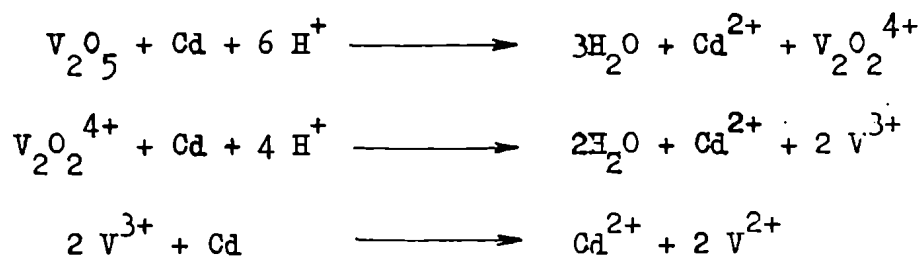


2. Nitrato mercurioso : una solución de nitrato mercurioso precipita de las soluciones neutras vanadato mercurioso blanco, soluble en  $NO_3H$ .
3. Acetato de plomo: con una solución de este reactivo se produce un precipitado amarillo de vanadato de plomo, apreciablemente soluble en ácido nítrico que, dejándolo en reposo, se torna blanco.
4. Cloruro de bario: con una solución de  $Cl_2Ba$  se obtiene un precipitado amarillo de vanadato de bario (diferencia con el arsenito y el fosfato), soluble en  $ClH$  diluido.

5. Sulfato de cobre: con metavanadatos una solución de  $\text{SO}_4\text{Cu}$  produce un precipitado verde; en cambio, los pirovanadatos dan un precipitado amarillo.
6. Ferrocianuro de potasio: (3), (4) una solución de este reactivo da con una solución ácida de  $\text{V}^{4+}$  tanto precipitados como soluciones coloidales de ferro y ferricianuros de vanadilo.
7. Hidróxido de amonio: cuando se agrega una solución de hidróxido de amonio a una solución de  $\text{V}^{4+}$  (por ejemplo: la solución producida por reducción de un vanadato con  $\text{SH}_2$ ), se forma ácido hipovanádico,  $\text{H}_2\text{VO}_3$  gris oscuro; la precipitación es parcial a menos que haya presente un exceso de  $\text{FeCl}_3$ .
8. Sulfuro de hidrógeno: no produce precipitado en solución ácida; pero se obtiene una solución de color azul debido a la formación de un compuesto de  $\text{V}^{4+}$  y se separa S.

Otros reductores, por ejemplo:  $\text{SO}_2$ , ácido oxálico, sulfato ferroso, ácido fórmico, ácido tartárico, alcohol etílico, sacarosa, etc., producen también sales de vanadilo azules. Las reacciones se producen lentamente en frío, pero más rápidamente en caliente.

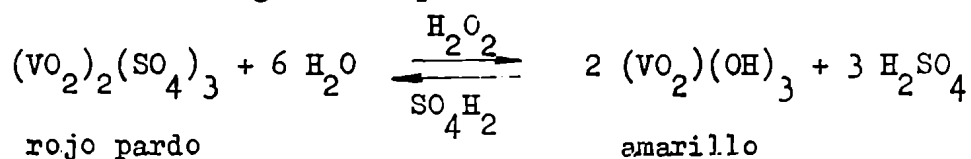
Los metales Zn, Al, Co o Cd en solución ácida producen una reducción más intensa, lo que se pone de manifiesto porque la solución toma al principio color azul (sal de vanadilo), después color verde ( $\text{V}^{3+}$ ) y finalmente violeta ( $\text{V}^{2+}$ ).



9. Ácido iohídrico: este ácido reduce al ácido vanádico a sal de vanadio trivalente verde. El color verde solo aparece después

de haber eliminado el iodo hirviendo largo tiempo.

10. Sulfuro de amonio: agregando una solución de sulfuro de amonio a una solución de vanadato alcalino se produce un color cereza debido a la formación de tiovanadatos. Acidificando la solución precipita parcialmente  $S_2V_5$ , pardo y el filtrado tiene generalmente color azul debido a que mantiene cantidades apreciables de sales de vanadilo. El precipitado es soluble en soluciones de álcalis, carbonatos y sulfuros alcalinos, tomando color rojo la solución.
11. Peróxido de hidrógeno: (1) si se trata una solución ácida de vanadato (15 a 20 % de ácido sulfúrico) con algunas gotas de solución de peróxido de hidrógeno, se produce una coloración pardo rojiza debido al ácido pervanádico,  $HVO_4$ . El color no desaparece agitando la solución con éter (no es recogida por el éter) ni es afectada por fosfatos o fluoruros (diferencia con el Ti). Meyer y Pawletta (5) sostienen el punto de vista de que el color se debe a la formación de un compuesto  $(VO_2)_2(SO_4)_3$  el cual se transforma por exceso de  $H_2O_2$ , en ácido ortoperóxivanádico,  $(VO_2)(OH)_3$ , amarillo, y en una solución de ácido sulfúrico existe el siguiente equilibrio:



12. Peróxido de sodio: (6) calentando una solución de vanadio con 0,3 g de  $Na_2O_2$  se obtiene un color gris negruzco.
13. Acido fosfotungstico: (7) si a una solución ácida de vanadato se le agrega una solución al 10 % de este reactivo se obtiene un color amarillo soluble debido a la formación de ácido fosfotungstovanádico. Wright y Mellon (8) prefieren el uso del ácido fosfórico y tungstato de sodio solos ya que experiencias rea-

- 11 -

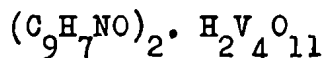
lizadas con el reactivo anterior (solución al 10 % de ácido fosfotungstico) dieron como resultado soluciones cuya intensidad fué mucho menor que la que se obtuvo con el reactivo por ellos preferido.

Bibliografía

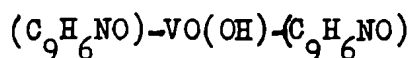
- (1) VOGEL, Arthur I.;  
"Química analítica cualitativa"  
Edit. Kapelusz. Buenos Aires (1953)
- (2) TREADWELL, F. P.;  
"Tratado de química analítica. Análisis cualitativo"  
Edit. Marín, Manuel. Barcelona (1943)
- (3) VORCHTSOV, R. V.;  
Ferrocyanide photometric determination of V  
Zavodskaya Lab., 13, 1155-7 (1947)
- (4) HEINRICH, Curt F. J.;  
Qualitative test for V  
Anales Asoc. Quim. Argentina, 37, 160-1 (1949)
- (5) MEYER, J. and PAWLETTA, A.;  
Z. anal. chem., 69, 15 (1926)
- (6) BUDDMANN, C. and EARTLIANN, H.;  
The analysis of alloy steels  
Arch. Eisenhüttenv., 22, 159 (1951)
- (7) VENIGRADOV, A. P.;  
Compt. rend. acad. sci., U.R.S.S., 1931 A, 249-52
- (8) WRIGHT, E. R. with MELION, M. G.;  
The phosphotungstate method for Vanadium  
Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 9, 251-54 (1937)

II. Con reactivos orgánicos

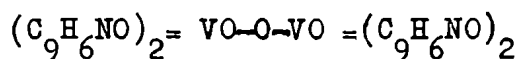
1. Oxina (8-hidroxiquinolina)(1): este reactivo reacciona con soluciones de vanadatos en presencia de ácido acético para formar un precipitado amarillo, el cual calentándolo y enfriándolo posteriormente cambia a un color negro-azulado. El compuesto amarillo es el hidroxiquinolato del ácido tetravanádico



El compuesto negro-azulado es el anhídrido del ácido:



y tiene la siguiente composición:



Este precipitado puede ser extraído por varios solventes orgánicos: alcohol isoamílico (2); cloroformo (3)(4); metanol etanol (5); etc. (6)(7)(8).

2. 8-hidroxiquinolina-5-ácido sulfónico (1): este reactivo con una solución de metavanadato da un color castaño.
3. Cupferron (8)(9)(10): en solución debidamente ácida ( $\text{SO}_4\text{H}_2$  o  $\text{HCl}$ ) se obtiene un precipitado rojo intenso el cual puede ser extraído con acetato de etilo o eter.
4. Diamino bencidina (11): las soluciones de vanadio pentavalente dan con este reactivo un producto de oxidación de color violáceo.
5. Difenilbenzidina (12): en solución acética débil este reactivo da un precipitado verde con el vanadio y si su contenido es poco da una coloración amarilla.
6. Tanino (9)(13): cuando una solución neutra o con ácido acético de un vanadato se trata con un exceso de solución de tanino al

- 10 %, se obtiene una coloración azul intensa o negro azulada.
7. Acido benzohidroxámico (14): en solución acuosa, neutra o debilmente alcalina, este reactivo da un color púrpura intenso.
  8.  $\alpha$ -Benzoinoxima (15): con soluciones de vanadatos en medio fuertemente ácido da un precipitado amarillo.
  9.  $\alpha$ - $\alpha'$  biperidilo (15): los iones vanadilos reducen al ión férrico a ferroso los cuales forman una solución roja con el  $\alpha$ - $\alpha'$  biperidilo en medio ácido.
  10. o-fenantrolina (15): en presencia de iones férricos los iones vanadilo producen una coloración anaranjada con la ortofenantrolina en medio ácido.
  11. Diantipiridilfenilmetano (16): este reactivo reacciona con el  $V^{5+}$  en solución ácida dando un precipitado amarillo.
  12. Cacotelina (17): este reactivo permite identificar hasta 3% de vanadio tetravalente.
  13. 3-3' dimetilnaftidina (18): en solución acética da una solución rojo violaceo con solución de  $VO_3^-$ .
  14. Benzoilfenilhidroxilamina (19): en medio ácido (pH: 2,5) da una solución rojo anaranjada con los vanadatos.
  15. Codeína (20): el vanadio pentavalente da con este reactivo una coloración amarilla.
  16. Acido salicílico (20): con el  $V^{5+}$  se obtiene un color amarillo al reaccionar con solución del reactivo.
  17. Dimetilp.fenilendiamina (20): este reactivo reacciona con las soluciones de  $V^{5+}$  dando un color rojo violaceo.
  18. Ditiocarbamato de sodio (21): con este reactivo el  $V^{4+}$  y el  $V^{5+}$  producen compuestos cristalinos estables en solución acuosa.

sa.

19. Acido salicilhidroxámico (22): las soluciones de vanadatos dan con este ácido una coloración violacea azulada.
20. Pirocatecol (1): este reactivo da un compuesto azul por reducción del  $VO_3^-$  a  $VO^-$ .
21. Cloruro ferrico-dimetilglioxima (9): en la investigación de vanadatos se utiliza la coloración rojo intensa que la dimetilglioxima da con las sales ferrosas, y el hecho que los vanadatos se reducen facilmente al estado tetravalente calentando con ácido clorhídrico concentrado:  
$$V_2O_5 + 10 HCl = 4 VCl_4 + Cl_2 + 5 H_2O$$
22. Formaldoxima (23): con este reactivo en medio amoniacal el  $V^{5+}$  produce una coloración característica.
23. Hidrazinosftalazinas (24): la hidrazinosftalazina da una solución amarilla pajiza con soluciones de metavanadato de amonio al igual que la dihidrozinosftalazina. Este último reactivo es más sensible que el anterior, pero el color formado con el primero es más estable.
24. Sal sódica del ácido etilendiaminotetraacético (EDTA): los iones vanadilos producen con este reactivo un intenso color azul.
25. Tiron (disulfonato de catecol sódico)(26): este reactivo reacciona con el V pentavalente dando un complejo azul violaceo en medio debilmente ácido.
26. Pirocatecolvioleta (27): el vanadio pentavalente forma con este compuesto un color amarillo grisaceo.
27. Aluminón (28): con este reactivo el vanadio en medio ácido



forma un complejo coloreado.

28. 3,3',3'' trihidroxiaurina (29): con el ión  $VO_3^-$  (metavanadato) este reactivo da una coloración azul o un precipitado negruzco.
29. Variamina azul (30): con el vanadio pentavalente y el reactivo, en solución neutra o debilmente ácida se obtiene una coloración característica.
30. 2-(Benzoilfenil)-hidrazina (31): con este reactivo el V da una coloración verde amarillenta debido al complejo formado.
31. Resorcinol (32): en presencia de ácido sulfúrico o fosfórico, el vanadio (V), da una coloración azul la cual muestra una fluorescencia roja con luz ultravioleta.

#### B. Reacciones por vía seca

1. Perla de bórax (9): en llama oxidante es incolora (amarilla en presencia de mucho vanadio); en llama reductora es verde.

Bibliografía

- (1) WELSHER, F. J.;  
"Organic Analytical Reagents"  
Van Nostrand Co. Inc., Princenton, N.J.; Vol. I (1947)
- (2) BACH, J.M. and TRELLES, R.A.;  
Bol. obras sanit. nación Buenos Aires, 5, 127 (1941)  
Chem. Abstracts, 36, 859 (1942); 35, 545 (1941)
- (3) MONTEQUI, R. and GALLEGO, M.;  
Anales soc. españ. fis. quim.; 32, 134 (1934)
- (4) SANDELL, S. B.;  
Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.; 8, 336 (1936)
- (5) UBEDA, Buscarons and MARIN MALUMBRES, J., L.;  
Colorimetric determinations without previous extraction. II Determination of Vanadium by means of oxine.  
Anales real soc. españ. fis. y quim.; 44, 437-48 (1948)
- (6) SUDO, Emico (Inst. Iron, Steel., Sendai)  
Determination of metals by the extraction method. II Extraction y colorimetric determination of Ni, Fe and V by 8-quinolinol
- (7) KIZYK, A.;  
Determination of V in rocks and in the magnetic extractions from such rocks.  
Rev. Chim. (Bucharest); 5, 345-6 (1954)
- (8) MORRISON, G. H. and FREISER, H.  
"Solvent extraction in Analytical Chemistry"  
Edit. John Wiley & Sons, Inc. New York.

- (9) VOGEL, Arthur I.;  
"Química analítica cualitativa"  
Edit. Kapelusz. Buenos Aires (1953)
- (10) CHARLOT, G. and BEZIER, D.;  
"Analyse Quantitative Minérale"  
Edit. Masson Et. Cie. Paris (1955)
- (11) HOSTE, J.  
Diaminobenzidina as a reagent for V and Se  
Anal. Chim. Acta; 2, 402-8 (1948)
- (12) HOSTE, J.  
Diphenylbenzidine as a reagent for V  
Mededel. Koninkl. Vlaam. Acad. Wetenschap  
Belg., 10, N° 5, 17-19 (1948)  
Anal. Chim. Acta; 3, 36-7 (1949)
- (13) HOLNESS, H.  
Tannin as a reagent in cualitative analysis  
Anal. Chim. Acta; 3, 320-3 (1949)
- (14) SINCH, M. and DAS GUPTA, A. K.;  
Analytical uses of benzohydroxamic acid  
J. Sci. Ind. Reseach (India); 8B, 186-7 (1949)
- (15) WEST, W. and CONRAD, L. J.;  
Detection of V by means of spot tests  
Mikrochemie ver. Mikrochim. Acta; 35, 443-8 (1950)
- (16) GOSSEV, S. I., BEZLES, R. G. and SOKOLOVA, E. V.;  
Determination of V with dianpyrylphenylmethane  
Zhur. Anal. Kim.; 6, 43-8 (1951)

- (17) TSUBAKI, Isamu  
Spot Analysis  
J.Chim. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.; 71, 138-9 (1950)
- (18) BELCHER, R. NULTEN, A.J. and STEPHAN, W. L.;  
3 y 3<sup>l</sup>-dimethylnaphthidine as a reagent for the detection of V  
Analyst; 76, 430-1 (1951)
- (19) SHOEB, S. Ch.;  
Determination of V with benzoylphenylhydroxylamine  
Anal. Chem.; 23, 1186-8 (1951)
- (20) TSUBAKI, Isamu  
Spot tests analysis  
J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.; 71, 505-7 (1950)
- (21) HALISSA, I. H. and MILLER, F. F.  
The use of disubstituted dithiocarbamates in microanalysis  
Mikrochemie ver. Mikrochim. Acta; 40, 63-75 (1952)
- (22) BHADURI, A. S. and RAY, P.  
Colorimetric estimation of U, V and Mo by aromatic hydroxamic  
acids.  
Science e Culture (India); 18, 97-8 (1952)
- (23) TANAKA, M.  
New method for determination a small quantity of V with formal-  
domine  
Mikrochim. Acta; 1954, 701-7
- (24) RUGGERI, R.;  
Hydrazinophthalazines. II Organic reagents for the determination of V  
Ann. Chim. Acta; 16, 242-5 (1957)

- (25) MARTINEZ, Bermejo F. and BOUZA, Prieto A.;  
Analytical application of complexo. VI Spectrophotometric determination of V.  
Inform. quim. anal. (Madrid); 11, 58-61 (1957)
- (26) SARMA, J.;  
Detection and colorimetric estimation of V by tiron  
J. Sci. Ind. Research (India); 16B, 569-70 (1957)
- (27) MAJUMDAR, A. K. and SAVARIAR, C. P.;  
Pyrocatechol violeta as a colorimetric reagent for the estimation of Mo, V and W.  
Naturwissenschaften; 45, 84 (1958)
- (28) MUSTAFIN, I.S. and KASHKOVSKAYA, E.A.  
Analytical use of phenolcarboxylic acids of the triphenylmethane series. Determination of V with the aid of aluminon.  
Zhur. Anal. Khim.; 13, 215-19 (1958)
- (29) WANG, K'uei  
Trihydroxyaurin as analytical reagent for metavanadate  
Hua Hsueh Hsueh Pao; 23, 346-50 (1957)
- (30) ERDEY, Laszlo and SZABADVARY, Ferenc.;  
Variamine blue as a colorimetric reagent. III. The determination of V and Cr.  
Magyar Kim. Folyoirat; 63, 153-8 (1957)
- (31) MESSE, A. and HAAS, W.  
Determination of V with 2-(benzoylphenyl)-hidraamine.  
Mikrochim. Acta; 6, 303-8 (1957)

(32) RAO, Panduranga V. And RAO, Golapa, G.;

Fluorescence test for Vanadium (V) with resorcinol

J. anal. chem.; 161, 406-8 (1958)

SEPARACIONES

- 1) Hidróxido de amonio (1): Pequeñas cantidades de vanadio (IV y V) son coprecipitadas con ión férrico y el aluminico en la precipitación con hidróxido de amonio. El hierro (III) es mejor colector que el alumi - nio. Debido a la similitud de los radios iónicos del fósforo (V) y del vanadio (V) puede esperarse que el fosfato férrico será un buen colector del vanadato.
- 2) Sulfuro de amonio (2): Cuando se precipita con sulfuro de amonio en una solución de vanadio, este puede precipitar si hay suficiente can - tidad de iones que coprecipitar, particularmente Fe y Ti. Si no hay iones precipitables, cuando se agrega el  $S(NH_4)_2$ , el V pasa al esta - do de sulfovanadato ( $VS_4^{4-}$ ); entonces pasa a soluble, y en esa solu - ción precipitará con HCl al estado de  $V_2S_5$  (con cualquier ácido).
- 3) Acido sulfhídrico (3): Con este reactivo en medio ácido el vanadio (V) es reducido a V (IV); no hay precipitado. El  $S_5V_2$  es particular - mente arrastrable salvo si se ha agregado iones tartáricos.
- 4) Acido Clorhídrico (3): Si una solución que contiene vanadio se lleva a sequedad en medio clorhídrico se puede perder  $VOCl_2$ , que es vola - til.
- 5) Carbonato de sodio (1): Un método útil para la separación de V, Fe, Ti, etc. involucra la fusión de la muestra con carbonato de sodio, junto con un poco de nitrato de potasio si es necesario, y luego li - mpiar el fundido en agua. Molibdato, tungstato, fosfato, arseniato, cromato y pequeñas trazas de Fe (hidróxido férrico al estado coloidal) acompañan al V en el filtrado. Los mismos resultados (3), aunque me - nos buenos, se obtienen con soda diluida, el manganeso (IV) arrastra el vanadio (V), y también la mezcla de  $Fe^{2+} + Fe^{3+}$ .

Se puede separar el hierro (III) por el éter en medio clorhídrico a condición de complejar el vanadio (V) por el agua oxigenada.

- 6) Nitrato mercurioso (1)(4): En soluciones debilmente básicas vanadatos, cromatos, molibdatos, tungstatos, arseniados y fosfatos pueden ser precipitados con nitrato mercurioso.
- 7) Fosfomolibdato de amonio (1)(5): El vanadio en estado pentavalente es coprecipitado con solución de fosfomolibdato de amonio.
- 8) Electrólisis con cátodo de Hg (1)(3): Por esta técnica, en solución de ácido sulfúrico diluido se puede separar el V del Fe, Cr, Mo, Cu, Ni, etc. El U y el P permanecen con la solución acuosa conjuntamente con el V.
- 9) Cupferron (1)(3): En medio de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  diluido (1:10) precipita el vanadio (V) así como el Fe, Ti, Zr, y algunos otros metales (9)(10). El Al, Cr, uranio (VI), As y P no precipitan. Si hay Cr presente en estado hexavalente deberá ser reducido por adición de agua oxigenada seguido de ebullición para destruir el exceso de este último.

Para la aislación de soluciones de vanadio altamente diluidas, puede ser agregado Fe el cual sirve como colector, en caso de que éste no estuviera presente previamente (6). Desde el punto de vista del análisis de vestigios es conveniente hacer notar que el cupferrato de vanadio puede ser extraído con éter y cloroformo, acetato de etilo, etc. (20)(21).

- 10) Oxina (1)(3): un buen método para el aislamiento de pequeñas cantidades de vanadio (V) en ciertos casos se basa en la extracción de un compuesto con la 8-hidroxiquinolina (7),  $\text{V}_2\text{O}_3(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_4$ , con cloroformo en una solución debilmente ácido (pH 4-5); el cromo (VI) no es extraído (8). Después de la evaporación del cloroformo el residuo puede ser fundido con carbonato de sodio y el vanadio transformado en vanadato. El hierro (III) y el molibdeno (VI) son también extraídos. Este método de separación por consiguiente no es aplicable a los materiales ferrosos. Aluminio, silicatos, fosfatos, fluoruros, etc. no mo



lostán en la extracción de vanadio. El W da un precipitado con oxina, insoluble en cloroformo, excepto cuando está presente en pequeñas cantidades, y podría por consiguiente estar ausente.

Este reactivo permite precipitar el vanadio (V) y no cromo (VI):

- 11) Bicarbonato de sodio y acetona (11): El vanadio (V) y (IV) pueden ser precipitados en solución sulfúrica por la adición de  $\text{NaHCO}_3$  seguido por el agregado de acetona hasta que la solución contenga un 85 % de ésta. El precipitado se lava luego con solución de acetona al 85 %.
- 12) Acetil acetona (12)(13): En medio ácido el vanadio forma con este reactivo un quelato el cual puede ser extraído con solventes orgánicos. El vanadio (III) se extrae a pH 2 con una mezcla de acetilacetona-cloroformo (1:1) (14); el vanadio (IV) a pH 2,5 con acetilacetona (15), (16).
- 13) Acido benzohidroxámico (13)(17)(18): Este ácido forma con el vanadio pentavalente un complejo coloreado (púrpura) (19), el cual puede ser extraído con solventes orgánicos oxigenados como ser: 1 pentanol, acetato de amilo, 1 hexanol, etc.
- 14) N Benzoilfenilhidroxilamina (22): Con este reactivo el vanadio pentavalente forma un complejo que puede ser extraído cuantitativamente con benceno.
- 15) Diethyliditiocarbamato de sodio (23): El vanadio en medio ácido produce con este reactivo un complejo de color azul intenso el cual puede ser extraído con acetato de etilo a pH 3.
- 16) Óxido de tridecilsfosfina (24): El vanadio (V) puede ser cuantitativamente extraído de una solución ácida (0,5 M en  $\text{SC}_4^{2-}$  y 1 M  $\text{NO}_3^-$ ) por agitación con igual volumen de una solución de óxido de tridecilsfosfina en kerosene (0,4 M). El vanadio (IV) no es extraído. El V puede ser liberado de la fase orgánica por medio de una solución de  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  (0,5 M) o con una solución de ácido oxálico (0,25M).

Bibliografía

- (1) SANDELL, E. B.  
"Colorimetric determination of traces of metals"  
Editor: Interscience Publishers, Inc; New Yor, (1944)
- (2) C.E.D.Q.  
"Química analítica cuantitativa"  
Editor: C.E.D.Q.; Buenos Aires, (1957)
- (3) CHARLOT, G. and BEZIER, D.;  
"Analyse quantitative minerales"  
Editeurs: Masson Et Cie; Paris, (1955)
- (4) HILLEBRAND, W. F.;  
J. Am. Chem. Soc.; 20, 454 (1898)
- (5) CAIN, J.R. and HOSTETTER, J.C.;  
J. Ind. Eng. Chem.; 4, 250 (1912)  
J. Am. Chem. Soc.; 43, 2552 (1921)
- (6) STROCK, L. W. and DREXLER, S.  
J. Optical Soc. Am.; 31, 167 (1941)
- (7) MONPEQUI, R. and GALIEGO, M.;  
Anales soc. españ. fis. quim.; 32, 134 (1934)
- (8) SANDELL, E. B.  
Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.; 8, 336 (1936)
- (9) CLARKE, S. G.;  
Analyst; 52, 466 (1927)

- (10) TURNER, W. A.;  
Amer. J., Sci.; 42, 109 (1916)
- (11) MORETTE, A. and GAUDEFROY, G.;  
Separation and determination of vanadium (IV) and vanadium (V)  
compt. rend.; 231, 408-10 (1950)
- (12) Mc KAVENEY, J.P.;  
Use of acetylacetone extractions in ferrous analysis  
U.S. Atomic Energy Comm.; NYO-6507, 124 (1957)
- (13) MORRINSON, G.H. and FREISER, H.;  
"Solvent Extraction in Analytical Chemistry"  
John Wiley & Sons, Inc.; London
- (14) Mc KAVENEY, J. P. and FREISER, H.;  
Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Spectroscopy  
March 1957
- (15) Mc KAVENEY, J. P. and FREISER, H.;  
Anal. Chem.; 1655, 483 (1950)
- (16) STEINBACH, J.F.;  
Thesis, University of Pittsburgh, 1953
- (17) BHADURI, A. S. and RAY, P.;  
Science and Culture (India); 18, 97 (1952)
- (18) WISE, W. M. and BRAND, W. W.;  
Spectrophotometric determination of vanadium (V) with benzohydro-  
xamic acid and 1-hexanol  
Anal. Chem.; 27, 1392-95 (1952)

- (19) DAS GUPTA, A. K. and SINGH, M. M.  
Analytical uses of benzohydroxamic acid  
J. Sci. Ind. Research (India); 8B, 1186-7 (1949)  
11B, 268-73 (1952)
- (20) FURMAN, N. H. MASON, W. B. and PEKOLA, J.S.;  
Anal. Chem.; 21, 1325 (1949)
- (21) FOSTER, M.D. GRIMALDI, F.S. and Stevens, R. E.;  
U.S. Geol. Survey; Rept. 2 (1944)
- (22) SHOME, S. C.;  
Anal. Chem.; 23, 1187 (1951)
- (23) CHERNIKOV, Y. A. and DOBKINA, B. M.;  
Zavodskaya Lab.; 15, 1143 (1949)
- (24) BLAKE, J. P. BROWN, K.B. and COLEMAN, C. F.;  
U.S. Atomic Energy Commission Report, ORNL-1964

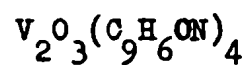
ANALISIS CUANTITATIVO

A. Métodos gravimétricos

1. Nitrato mercurioso (1): Este reactivo precipita el vanadio como vanadato mercurioso,  $\text{VO}_4\text{Hg}_3$ . La reacción se practica en medio prácticamente neutro, pero conviene un ligero exceso de carbonato de sodio el cual ayuda a hacer total la precipitación, y en caliente. Se filtra, lava y calcina el precipitado, luego el residuo se pesa. En la calcinación se elimina el  $\text{CO}_3\text{Hg}_2$ , y se pesa en realidad  $\text{V}_2\text{O}_5$  que es el óxido normal a alta temperatura.
  
2. Acetato de plomo: Por este método el vanadio se precipita como vanadato de plomo,  $(\text{VO}_4)_2\text{Pb}_3$ , con acetato de plomo en medio ligeramente nítrico. Si el precipitado formado se seca no da composición definida, y si se calcina se reduce de modo variable; de manera que no es posible trabajar con él. Por estas razones el precipitado se disuelve en sulfuro de regular concentración y se separa así el Pb; se filtra y el líquido filtrado se lleva a seco y se calcina. Se obtiene así  $\text{V}_2\text{O}_5$ .
  
3. Sulfuro de hidrógeno: Si bien con este reactivo el vanadio pentavalente forma precipitado, con él reacciona dando un ión complejo anulado de  $\text{VS}_4^{4-}$ . Si ahora se acidifica entonces precipita  $\text{S}_5\text{V}_2$  el cual por calcinación se transforma en  $\text{V}_2\text{O}_5$ .
  
4. Diantipiridilfenilmetano (2): Este método se basa en la precipitación del vanadio (V), en medio ácido, con diantipiridilfenilmetano. El precipitado amarillo formado  $[(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ON})_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5]_2\text{H}_4\text{V}_2\text{O}_{17}$ , puede ser secado, calcinado y pesado como  $\text{V}_2\text{O}_5$ .
  
5. Oxina: Este reactivo en solución de ácido acético glacial al 4 % precipita el vanadio. El precipitado se separa de la solución por

filtración, se lava y se calcina. Se obtiene así  $V_2O_5$  (3).

Tainberg (3) determinó el vanadio precipitándolo como



con 8-hidróxiquinolina; luego seco el precipitado a 120°C y lo pesó.

Bibliografia

- (1) HILLEBRAND, W. F.;  
J. Am. Chem. Soc.; 20, 454 (1898)
  
- (2) GUSEV, S. I. BELLES, R. G. and SCKOLOVA, E. V.;  
Determination of V with diantipyrilphenylmethane  
Zhur. Anal. Khim., 6, 43-8 (1951)
  
- (3) WELCHER, F.J.;  
"Organic analytical reagents"  
Van Nostrand Co., Inc., Princenton, N.J. (1947)

## B. Métodos volumétricos

I. Permanganimetría: Este método se basa en la titulación del vanadio previamente reducido, con solución de permanganato de potasio.

Para la reducción del vanadio se pueden emplear diferentes agentes reductores:

- a. La solución de sulfito de sodio en medio sulfúrico o clorhídrico y caliente reduce el vanadio a vanadilo; luego antes de titular se debe seguir calentando hasta total eliminación del  $\text{SO}_2$ .
- b. El anhídrido sulfuroso (gas) en medio sulfúrico y en caliente (1)(2) reducen al vanadio (V) a vanadio (IV), luego se continúa hirviendo a la vez que se hace pasar una corriente de  $\text{CO}_2$  para eliminar el  $\text{SO}_2$  y finalmente se titula.
- c. Por evaporación con ácido clorhídrico (3), preferentemente en presencia de ión férrico y ácido sulfúrico, evaporar hasta humos, diluir y titular. En lugar de hervir con ácido clorhídrico solo, algunos emplean ácido clorhídrico y peróxido de hidrógeno, que en frío da ácido pervanádico y ese ácido por ebullición se reduce directamente a vanadio (IV); luego se sigue igual que en la técnica anterior. El método del ClH tiene importancia en un procedimiento de coprecipitación (4) que se emplea en los casos en que hay poco vanadio. Este se basa en lo siguiente: el fosfomolibdato de amonio tiene la particularidad de coprecipitar el vanadomolibdato, que tiene aproximadamente la misma composición que el fosfato:  $\text{PO}_4(\text{NH}_4)_3$ ,  $12 \text{ MoO}_3$  (amarillo);  $\text{VO}_4(\text{NH}_4)_3$ ,  $13 \text{ MoO}_3$  (rojo anaranjado). El vanadomolibdato es bastante soluble en agua, no precipita normalmente, pero si hay fosfomolibdato en presencia y en exceso, habiendo poco



vanadio este coprecipita totalmente. Se reconoce porque el fosfomolibdato es amarillo y el vanadomolibdato es rojo anaranjado, entonces cuando hay vanadio coprecipitado, siempre hay una coloración amarillo rojiza. La coprecipitación se hace agregando fosfato, luego se agrega el reactivo (molibdato de amonio) en medio nítrico. El precipitado de ese complejo de adsorción se filtra, lava y hierve con  $\text{ClH}$ , con lo cual el fosfomolibdato no se altera, en cambio el vanadomolibdato se reduce y el vanadio (V) pasa a vanadio (IV); luego se titula.

- d. El agua oxigenada con medio sulfúrico (5) y en caliente reduce el vanadio, luego se calienta para eliminar el exceso de agua oxigenada y se titula.
- e. El sulfuro de hidrógeno reduce el vanadio al estado tetravalente, luego se elimina el exceso de éste calentando la solución y haciendo pasar una corriente de anhídrido carbónico; finalmente se titula.
- f. Agitando una solución de vanadio (V) con mercurio en medio sulfúrico o clorhídrico (6), aquél se reduce al estado tetravalente; se debe agregar además  $\text{ClNa}$  para que reaccione con los compuestos de mercurio formados; luego se filtra y se titula.
- g. El sulfato ferroso (7) reduce el vanadio (V) a sal de vanadilo luego se elimina el exceso de  $\text{SO}_4\text{Fe}$  con persulfato de amonio y finalmente se titula el vanadio (IV).

II. Permanganimetría indirecta: Este método se basa en la reducción del vanadio con un exceso de un agente reductor, luego se valora el exceso del reductor con solución de permanganato de potasio.

- a. A una solución de vanadio (V) (8) agregar una cantidad determinada de solución valorada de sulfato ferroso, de esta manera el

vanadio pasa al estado tetravalente, luego valorar el exceso de sulfato ferroso con permanganato de potasio usando como indicador ortofenantrolina.

- b. El vanadio (V) puede ser reducido a vanadio (IV) utilizando una cierta cantidad de ácido oxálico y luego titular el exceso de oxálico con  $\text{MnO}_4\text{K}$ .

Estos métodos exigen que todo el vanadio se halle al estado pentavalente antes del agregado del reductor. Para lograr esto se usan previamente distintos agentes oxidantes:  $\text{BrO}_3\text{K}$  (el exceso se destruye con sulfato de amonio),  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  (9) (un exceso se elimina por calentamiento, etc.).

### III. Otros métodos

- a. Por medio del reductor de Jones el vanadio (V) es reducido a vanadio (II), debido a la fácil oxidación del vanadio bivalente (10) se lo recibe sobre una solución valorada de sal férrica con lo que se reduce la parte correspondiente a sal ferrosa y ésta se valora con permanganato de potasio.
- b. El vanadio (V) puede ser valorado directamente con sulfato ferroso usando ferricianuro de potasio como indicador interno. (11)(12). En lugar de ferricianuro otras técnicas utilizan: difenilbencidina, difenilamina, sal de bario de la difenilamina, etc.
- c. El vanadio (IV) puede ser titulado con sulfato cérico (13) en caliente, pues a temperatura ambiente la oxidación es muy lenta.
- d. El vanadio (V) se reduce con el ácido bromhídrico a sal de vanadilo azul, quedando además bromo en libertad. El vanadio se puede determinar recogiendo en ioduro de potasio el bromo pues

to en libertad y valorando el iodo ~~separado~~ mediante solución de tiosulfato de sodio.

- e. El método aconsejado por A.S.T.M. (14) consiste en la separación electrolítica del vanadio.
- f. El vanadio (V) puede ser reducido con sal de Mohr, luego se valora el exceso con dicromato de potasio (15).
- g. El vanadio se oxida primero a vanadio (V) con permanganato de potasio, el exceso de permanganato se elimina con oxálico, luego se titula con sal de Mohr usando como indicador ácido foinilantranílico (16).

Bibliografía

- (1) SLAVIK, P.;  
Chem. Ztg.; 36, 171 (1912)
- (2) STOUT, L. E. and WHITAKER, G., G.;  
Ind. Eng. Chem.; 20, 210 (1928)
- (3) CAMPAGNE, E.;  
Compt. rend., 137, 570 (1901)
- (4) ARMANDOLA, Haydeo  
Determinación volumétrica de Vanadatos con elevado contenido en  
cromo.  
Boletín O.S.N., 186, 40 (1961)
- (5) CAUN, J. R. and HOSTETTER, J.C.;  
Ind. Eng. Chem.; 4, 250 (1912)
- (6) Mc GAY, L. W. and ANDERSON, W. T.;  
J. Am. Chem. Soc.; 43, 2372 (1911)  
44, 1018 (1922)
- (7) HAMNER, H. L.;  
Met. and Chem. Eng.; 17, 206 (1927)
- (8) WILLARD, H. H. and YOUNG;  
Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.; 6, 48 (1934)
- (9) TANAKA, Motohara;  
Bull. Chem. Soc. Japan; 27, 20.13 (1954)
- (10) RUSSELL, A. S.;  
J. Chem. Soc.; 129, 497 (1926)

- (11) JOHSON, C.M.;  
"Chem. Analysis of Special Steels"  
3d. Ed.; 1920
- (12) FURMAN, N., H.;  
Ind. Eng. Chem.; 17, 314 (1925)
- (13) Ind. Eng. Chem.; 20, 972 (1928)
- (14) A.S.T.M.  
Pag. 109
- (15) ERICHSEN do OLIVERA, Osvaldo;  
Anais. assoc. brasil quim., 11, 193-8 (1952)
- (16) GAUKEMAN, M. S., RESNIK, B.E. and GANZBURG, G. M.  
Zavodskaya Lab.; 16, 1045-8 (1950)

## C. Métodos colorimétricos

1. Ferrocianuro de potasio (1): Este reactivo en solución ácida da con el vanadio pentavalente un precipitado o sea soluciones coloidales de ferri y ferrocianuros de vanadilo. Con este método se obtienen buenos resultados en el análisis de aceros al vanadio conteniendo 0,05 % a 2,2 % de vanadio.

La técnica a seguir es la siguiente: Disolver la muestra con una mezcla sulfonítrica, hervir para eliminar óxidos de nitrógeno, enfriar, alcalinizar con NaOH, enfriar, diluir con agua y filtrar. A una parte alícuota agregar fenolftaleína y acidificar con ácido clorhídrico o sulfúrico; agregar el reactivo, diluir, agitar y medir en un colorímetro con un filtro azul. Con un acero standard preparar una curva para distintas concentraciones de vanadio.

2. 3-3' dimetilnaftidina (2): El color rojo violado producido al reaccionar este reactivo con el vanadio pentavalente constituye la base de su determinación. Milner y Nall desarrollaron un método para el análisis de aleaciones ferrosas y no ferrosas.

3. Ortufenantrolina (3)(4): A una solución de vanadio pentavalente agregar el reactivo y solución de cloruro férrico amoniacal, neutralizar al rojo congo con hidróxido de amonio y medir en un fotómetro, usando un filtro verde azulado la coloración anaranjada producida. Cuando el vanadio y el hierro están presentes en la muestra, éste último puede ser separado por electrólisis de la solución clorhídrica con cátodo de mercurio y ánodo de grafito.

4. Dimetilglioxima (5): Para su determinación el vanadio expresamente reducido a vanadio (IV) hirviendo con ácido clorhídrico y reoxidado a vanadio (V) con cloruro férrico. El hierro ferroso formado se determina colorimétricamente midiendo a 530 m $\mu$  el com

plejo formado con la dimetilglioxima. El Ce, Sn (II), Ni, Co y Bi interfieren.

5. Formaldoxima (6): Este reactivo en medio amoniacal da con el vanadio (IV) un color amarillo. Medir en un espectrofotómetro a 410 m $\mu$ . Según Tanaka, con este método se obtuvieron buenos resultados en el análisis de muestras conteniendo 0,7 a 33,0 de vanadio.
6. Pirocatequina (7): La determinación colorimétrica del vanadio está basada en la formación de un color azul por reducción del VO<sub>3</sub><sup>+</sup> a VO<sup>-</sup> con o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>. Practicada la reacción colorimétrica se mide la extinción con un filtro amarillo o anaranjado. El Cu, Ni, Co, Cr y grandes cantidades de Fe y Mn interfieren.
7. Pirocatecol violeta (8): Este reactivo forma complejos coloreados de color amarillo verdoso con soluciones de vanadio (V). La absorción máxima es a 420 m $\mu$ . El Mo y el W dan también complejos coloreados, azul castaño y azul respectivamente. La Ley de Beer se cumplen para 1 - 10 ppm de Mo y V y 1 - 6 ppm para el W.
8. Aluminón (9): La determinación del vanadio con aluminón se efectúa a pH 3,72 a 3,86. El complejo coloreado se estabiliza con goma arábiga y la densidad óptica se lee a 430 m $\mu$ . La determinación puede hacerse en presencia de otros metales que ordinariamente interfieren. El Fe y el Cr se eliminan por la adición de ácido tioglicólico.
9. Fixon (catecol disulfonato de sodio) (10): Este reactivo reacciona con el vanadio para tomar un color azul violáceo estable en medio debilmente ácido. La absorción máxima es a 530 m $\mu$ . La estabilidad e intensidad del complejo coloreado se aumenta añadiendo igual volumen de alcohol absoluto. Interfieren Fe, Ti, Mo, Co, U y U<sub>2</sub>; estas interferencias pueden ser suprimidas por la adición

de un ácido o una mezcla de ácidos con una solución de fluoruro.

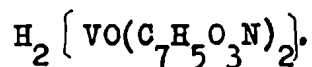
10. Catecol (11): Con el vanadio (IV), este reactivo, forma un complejo coloreado de azul (máxima: 600 m $\mu$ ). Patrovsky desarrolló un método para la determinación combinada de molibdeno y vanadio; el molibdeno da un complejo de color anaranjado (máxima: 400 m $\mu$ ). En rocas y aceros grandes cantidades de Cr y W interfieren.
11. Difenil-amino sulfonato de sodio: Este reactivo reacciona con el vanadio produciendo un color característico. Fukazawa y Hirano (12) desarrollaron un método para la determinación fotométrica de vanadio en aceros y aleaciones ferrosas; ellos miden la absorbancia a 562 m $\mu$ . Hirano, Murayama y Kitakara (13) describieron una técnica para la determinación de microcantidades de vanadio en salmuera y sal común, midiendo la absorbancia con un filtro 570 m $\mu$ .
12. Feniltiosemicarbazida (14): El ión vanadato da un fuerte color amarillo anaranjado con este reactivo en medio acético, posiblemente debido a su oxidación por el vanadato. La máxima absorción es a 420 m $\mu$ . Aluminio, ácido fosfórico, arsenito y hierro(III) complejados con fluoruro de sodio no interfieren. Oxiácidos del manganeso y cromo tampoco interfieren si son reducidos con ácido sulfuroso; como pequeñas cantidades de vanadio pueden ser reducidas al mismo tiempo, ellas pueden ser oxidadas con permanganato de potasio, el exceso de éste se elimina con ácido oxálico.
13. Acido etilendiaminetetraacético (EDTA)(15): Este procedimiento está basado en el intenso color formado en la reacción del ión vanadilo con la sal sódica del ácido etilendiaminetetraacético. La absorbancia es determinada a 588 m $\mu$ . Si la concentración de vanadio es menor de 0,05 mg V/ml el método no es aplicable. Pequeñas cantidades de W y Mo no interfieren.



14. Difenilbenzidina (16): El color amarillo resultante de la reacción entre soluciones de vanadio (V) y difenilbenzidina es la base de un método espectrofotométrico de determinación. Las Leyes de Beer se cumplen para una zona de concentraciones entre 1 y 10  $\gamma$ /ml.

15. Benzidina (17): La determinación del vanadio empleando este reactivo se realiza en medio fosfórico; el color obtenido se compara con una curva de calibración.

16. Ácidos hidroxámicos aromáticos: Los resultados de los estudios conducidos por Bhaduri y Ray (18) muestran que en soluciones acuosas pequeñas cantidades de vanadio (V) pueden reaccionar con ácido salicil-hidroxámico para dar un producto coloreado (violeta azulado), probablemente debido a la formación de



Das Gupta (19) usó ácido benzohidroxámico para desarrollar un método colorimétrico para vanadio. Según él el benzohidroxamato de potasio ( $C_6H_5CONHO_2K$ ), forma tres diferentes complejos coloreados con el vanadio pentavalente: en soluciones de ácidos fuertes da un complejo azul, rojo en soluciones de ácidos débiles y púrpura en solución amoniacal. Fue observado también que ciertos solventes orgánicos oxigenados como ser: 1-pentanol, acetato de amilo y acetato de isobutilo tienen la capacidad de extraer uno o más de estos productos coloreados. Wise y Brand (20) describieron un método espectrofotométrico para la determinación cuantitativa de pequeñas cantidades de vanadio basado en la extracción con 1-hexanol del producto coloreado formado cuando el vanadio (V) reacciona con el ácido benzohidroxámico, y midiendo luego la absorción del extracto. Según ellos el sistema obedece a la Ley de Beer entre los límites de  $5,00 \times 10^{-7}$  y  $1,00 \times 10^{-4}$  moles de vanadio (V). El método es exacto y preciso. El procedimiento lo a-

plicaron a la determinación de vanadio en aceros y en aceites crudos y residuales. En el caso de los aceros el efecto de interferencia causado por grandes cantidades de Fe (III) fué eliminado por extracción del hierro, por electrólisis usando electrodo de mercurio como cátodo.

17. Oxina (22)(25): Con este reactivo el vanadio (V) da unos complejos de ácido vanádico-oxina solubles en una serie de solventes orgánicos (26).

Bach y Trelles (21) desarrollaron un método para la determinación colorimétrica de vanadio en aguas sin la separación previa del hierro. El cobre interfiere.

Las soluciones neutras o debilmente ácidas (pH 4-5) de sales de vanadio (V) reaccionan con la 8-hidroxiquinolina (22) para formar un compuesto (23), de fórmula  $(V_2O_3)-(C_9H_6ON)_4$ , el cual puede ser extraído desde su solución acuosa con cloroformo. Los compuestos de cromo hexavalente no reaccionan (24) y permanecen en la solución acuosa, y por consiguiente pueden ser separados del vanadio. El hierro (III) y el molibdeno son también extraídos. Aluminic, silicatos, fosfatos, fluoruros, etc. no molestan en la extracción. El W da un precipitado con la oxina insoluble en cloroformo, excepto cuando está presente en pequeñas cantidades.

En la obra de Morrison y Freiser (26)(27) figura una lista de más de cuarenta cationes que reaccionan con este reactivo.

Ubeda y Malumbres (28) desarrollaron un método para la determinación colorimétrica del vanadio sin previa extracción. Kizyk (29) aplicó el método de la oxina a la determinación de vanadio en rocas.

18. Peróxido de hidrógeno (25): Uno de los procedimientos más ampliamente utilizados está basado en la formación de un color pardo-

rojizo por la reacción entre el vanadio (V) y el agua oxigenada en solución ácida (30).

El color es probablemente debido al ácido peroxivanádico ( $\text{VO}_4\text{H}$ ) (31) aunque se ha sugerido también que el compuesto formado era un peróxidosulfato  $(\text{VO}_2)_2(\text{SO}_4)_3$  (32), conteniendo el vanadio penta valente en el catión. Según Kakabadse y Wilson (33) hay cuatro reacciones posibles entre el vanadio y el agua oxigenada:

- a) En solución alcalina con agua oxigenada da un color violáceo por formación de iones tetraperoxiortovanadato.
- b) Como un producto intermedio en la reacción anterior se forma el ión diperoxiortovanadato.
- c) En soluciones ácidas da un color rojo parduzco por formación de monoperoxiortovanadato.
- d) En soluciones fuertemente ácidas se forma ión vanadilo con monoperoxiortovanadato como compuesto intermedio.

El método fué primeramente propuesto por Slowik (34) y fué posteriormente estudiado por Mc Cabe (35). Varios procedimientos modificados han sido desarrollados (30)(41). Wright y Mellon hicieron un estudio espectrofotométrico del complejo de ácido peroxivanádico en la región visible para la determinación espectrofotométrica simultánea de vanadio, titanio y molibdeno (37). En una investigación (38) se encontró que el ácido peroxivanádico exhibía el máximo de absorción en la región ultravioleta. Por esta razón, Telep y Boltz (39), efectuaron un estudio con el objeto de utilizar el complejo del ácido peroxivanádico para una determinación espectrofotométrica en el ultravioleta de pequeñas cantidades de vanadio.

Con respecto a la reacción entre el vanadio (V) y el agua oxigenada, en medio sulfúrico, cabe señalar (25) que un gran exceso de peróxido de hidrógeno cambia el color de la solución del rojo pardo al amarillo y reduce la intensidad de color. Otros métodos

que dan color con el agua oxigenada son: Ti, Mo (VI), W (VI), U (VI), etc. El color del titanio puede ser blanqueado por el fluoruro el cual en moderadas cantidades no afecta el color del vanadio. La interferencia del hierro (III) puede ser evitada por la adición de ácido fosfórico o fluoruro. El cromo (VI) da un color azul que pronto palidece, dejando una solución casi incolora cuando hay pequeñas cantidades. La presencia de W falsea los resultados debido a que forma un complejo altamente absorbente con el fosfato y el vanadio (40). Ioduros y bromuros deben estar ausentes. Wright y Mellon (36) en su estudio sobre el método del peróxido para vanadio encontraron que con una concentración de agua oxigenada de 0,03 % la concentración de ácido sulfúrico puede variar entre 0,6 N y 6 N sin ningún efecto apreciable en el color; por debajo de una acidez 0,6 N el color no se desarrolla por completo y por encima de 6 N palidece. Con altas concentraciones de peróxido la acidez debe ser aumentada para permitir el desarrollo de la máxima intensidad de coloración.

19. Acido fosfotungstico (23): Un método sensible y selectivo (25) para la determinación de vanadio se basa en la reacción que se efectúa adicionando tungstato de sodio y ácido fosfórico a una solución ácida conteniendo vanadio pentavalente. Ocurre una reacción inmediata con formación de un compuesto amarillo o amarillo parduzco que varía en intensidad y matiz con la concentración de vanadio. La naturaleza química exacta del fosfo-tungstovanadato amarillo es algo oscura. Este es un compuesto coordinado del tipo hétéropolar en el cual los grupos  $V_2O_6$  reemplazan parte de los grupos  $W_2O_7$  del ácido fosfotungstico, probablemente (36).

El color más fuerte se obtiene cuando la relación molecular de ácido fosfórico a tungstato sódico está comprendida en la zona 3:1 a 20:1, y la concentración de tungstato en la solución muestra es 0,01 a 0,1 M. Una concentración final de ácido fosfó-

rico igual a 0,5 M y de tungstato sódico igual a 0,025M es recomendada (Wright y Mellon) (24)(36)(42)(43):

La acidez de la solución puede variar dentro de una zona bastante amplia. Una solución 2,4 N en ácido sulfúrico, nítrico o clorhídrico, y conteniendo 50% de vanadato por ml da virtualmente la misma intensidad de color que una solución que no contiene ácido si se hierve. En frío un color parduzco se obtiene, el cual después de varias horas se superpone al color amarillo normal del ácido fosfotungstovanádico. Cuanto más alta sea la concentración ácida más fuerte es el color parduzco. La ebullición acelera la obtención del equilibrio. Las soluciones más diluidas de vanadio (menos de 10% por ml) no necesitan ser hervidas si la acidez está en la vecindad de 0,5 N y el Fo está ausente; el color máximo no se desarrolla inmediatamente en frío pero la diferencia no es suficientemente grande para ser de importancia en la coloración visual.

Las siguientes sustancias en la cantidad indicada, por 100ml de solución de muestra, no tienen apreciable efecto en el color del vanadio:

ClNa(3 g); Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg(II), Al, P, As (V), acetato, bromuro (todos 0,5 g); Ag (0,1 g); Th (0,01 g); SiO<sub>2</sub> (0,05 g como silicato de sodio); tartrato, citrato, oxalato (0,1 g de anión); CN<sup>-</sup> (0,02g)  
BC<sub>3</sub>H<sub>3</sub>, F.

Además de los iones que por si mismo son coloreados, tales como el cromato, Cu, Co, etc., interfieren los siguientes:

- a) iones K y especialmente amonio, dan fosfotungstatos debilmente solubles
- b) Ti, Zr, Bi, Sb, Sn dan fosfatos debilmente solubles o sales básicas excepto en muy bajas concentraciones
- c) Mo (VI) da un color amarillo con el reactivo, el cual sin

embargo solamente interfiere seriamente en concentraciones relativamente altas (mayor de 500  $\gamma$  por ml cuando la concentración de vanadio es 2,5  $\gamma$  por ml).

d)  $I^-$ ,  $SCN^-$ , etc. reducen el ácido fosfotúngstico.

El ión férrico en pequeñas cantidades no es perjudicial si la solución se hierve, 10 mg de ión férrico en 100 ml de solución fría imparte un matiz parduzco pero éste desaparece si la solución se hierve. Sin embargo una concentración mayor de 100 mg en 100 ml comienza a interferir aun cuando se agrega más ácido fórfico.

De los elementos arriba mencionados ninguno suele existir en los materiales vanadíferos en cantidades que pueden causar interferencia, excepto Cr y Fe. El Mo puede interferir en ciertos aceros altos en Mo, aunque en otros tipos de material parece no interferir.

Wright y Mellon (36) no pudieron comprobar la observación de Sandoll(24) que el ión aluminio también interfiere.

El ácido fosfotungstovanádico es completamente estable en solución. En 24 horas no ocurren cambios en la intensidad del color pero después de dos semanas se observa una disminución de aproximadamente el 10 %.

Aunque Gibbs (44) parece ser el primero en haber estudiado los fosfotungstovanadatos, su uso en análisis colorimétricos no comenzó hasta 1928. Cuando Willard y Young (43)(45) utilizaron el compuesto amarillo para determinar pequeñas cantidades de vanadio en residuos de ácido túngstico. Vinogradov (30)(42) aplicó el método a la determinación de vanadio en cenizas de plantas, mientras Sandoll (24), lo adaptó recientemente al análisis de rocas después de una separación preliminar por extracción. En 1937 Wright y Mellon (36) hacen un estudio espectrofotométrico del método del fosfotungstato para vanadio y además proponen un método para la de-

terminación del vanadio en aceros. Posteriormente una serie de autores proponen una lista de métodos para la determinación de vanadio en aceros, hierro para lingotes, aleaciones ferrosas, rocas, etc. (46)(47)(48)(49)(50)(51)(52)(52)(53)(54)

Bibliografia

- (1) VORONTSOV, R.V;  
Ferrocyanide photometric determination of Vanadium  
Zavodskaya Lab.; 13, 1155-7 (1957)
- (2) IMBRIE, G.W.C. and HALL, W.R.;  
Microchemical analysis of ferrous and nonferrous alloys  
Anal. Chim. Acta; 6, 420-37 (1952)
- (3) JANISCH, G. and ZEMEK, F.;  
Colorimetric determination of V with o-phenanthroline  
Z. anal. chem.; 139, 249-55 (1953)
- (4) ROSCOTE, R. and JAUDON, E.;  
Colorimetric determination of V in steels  
Chim. anal.; 36, 160-1 (1954)
- (5) OI, Nobuichi;  
Indirect colorimetric determination of vanadium  
J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.; 75, 841-3 (1954)
- (6) TANAKA, Motoharu  
New method for determining a small quantity of vanadium with formal-  
dehyde  
Mikrochim. Acta, 1954, 701-7
- (7) PATROVSKY, V.;  
Photometric determination of V with pyrocatechol  
Chem. Listy, 48, 622-4 (1954)



- (8) MAJUMDAR, A. K. and SAVARIAR, C. P.;  
Pyrocatechol violet as a colorimetric reagent for the estimation  
of Mo, V and W.  
Naturwissenschaften; 45, 84 (1958)
- (9) MUSTAFIN, I. S. and KASHKOVSKAYA, E. A.;  
Analytical use of phenolcarbocyclic acids of the triphenylmethane  
series. Determination of V with the aid of aluminon.  
Zhur. Anal. Khim.; 13, 215-19 (1958)
- (10) SARMA, B.;  
Detection and colorimetric estimation of V by tiron  
J. Sci. Ind. Research India; 16B, 569-70 (1957)
- (11) PATROVSKY, Venceslav;  
Combined photometric determination of V and Mo with catechol  
Chem. Listy; 49, 854-7 (1955)
- (12) FUKAZAWA, Tsutomu and HIRANO, Shizo;  
Photometric determination of vanadium in steels and ferroalloys  
by the diphenylaminesulfonate method  
Bunseki Kagaku; 5, 336-40 (1956)
- (13) HIRANO, Shizo MURAYAMA, Hitoko and KITAHARA, Mitsuko;  
Photometric determination of microamounts of V in urine and  
common salt with diphenylaminesulfonate  
Japan Analyst; 5, 7-11 (1956)
- (14) KOMATSU, Sumio and KUMAGAI, Naohumi;  
Indirect colorimetric determination of V with phenylthiosemicar-  
bamate  
Nippon Kagaku Zasshi; 78, 1558-61 (1957)

- (15) MARTINEZ, Bermejo F. and BOUZA, Prieto A.;  
Analytical application of complexons. VI. Spectrophotometric determination of V.  
Inform. quim. anal. (Madrid); 11, 58-61 (1957)
- (16) BECKHOUT, J. and WEYNANTS, A.;  
Spectrophotometric determination of small quantities of V with diphenylbenzidine  
Anal. Chim. Acta; 15, 145-53 (1956)
- (17) KULBERG, L. M. and SHILOVA, A. G.;  
Colorimetric determination of traces of vanadium in carbon anodes  
Uchenye Zapiski Saratov. Univ.; 42, 71-8 (1955)
- (18) BELADURI, A. S. and RAY, P.;  
Colorimetric estimation of U, V and Mo by aromatic hydroxamic acids  
Science E. Culture (India); 18, 97-8 (1952)
- (19) DAS GUPTA, A. K. and SINGH, M. M.;  
Detection and colorimetric estimation of V with benzohydroxamic acid  
J. Sci. e Ind. Research (India); 11B, 268-73 (1952)
- (20) WISE, Warren M. and BRANDT, Warren W.  
Spectrophotometric determination of vanadium (V) with benzohydroxamic acid and 1-hexanol  
Anal. Chem.; 27, 1392-5 (1955)
- (21) BACH, J. M. and TRELLES, R.A.;  
Bol. obras sanit. nación, Buenos Aires; 5, 127 (1941)

- (22) WELCHER, F. J.;  
"Organic Analytical Reagents"  
Van Nostrand Co. Inc., Princeton, N.J.; Vol. I 297 (1947)
- (23) MONTEQUI, R. and GALLEGRO, M.;  
Anales Soc. españ. fis. quim.; 32, 134 (1934)
- (24) SANDELL, E. B.;  
Ind. Eng. Chem.; Anal. Ed.; 8, 336 (1936)
- (25) SANDELL, E. B.;  
"Colorimetric determination of traces of elements"  
Interscience Publishers, Inc., New York (1944)
- (26) MORRISON, G. H. and FREISER, H.;  
"Solvent Extraction in Analytical Chemistry"  
John Wiley & Sons, Inc.; London
- (27) SUDO, Emiko;  
Determination of metals by the extraction method  
J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.; 72, 817-20 (1951)  
Science Repts. Research Insts., 4A, 347-52 (1952)
- (28) UMFEDA, Buscarons and MALUMBRES, Marin J. L.;  
Colorimetric determination without previous extraction. II. Determination of V by means of oxine  
Anales real soc. españ. fis. y quim.; 44, 437-48 (1948)
- (29) MIKAY, A.;  
Determination of V on rocks and in the magnetic extraction from such rocks  
Rev. Chim. (Bucharest); 5, 345-6 (1954)

- (30) SNELL, F. D. and SNELL, C. T.;  
"Colorimetric Methods of Analysis"  
D. Van Nostrand Co., New York (1949)
- (31) LATIMER, W. M. and HILDEBRAND, J. H.;  
"Reference Book of Inorganic Chemistry"  
Mac Millan Co., New York (1940)
- (32) MEYER, J. and PAWLETTA, A. I.;  
Z. physik. Chem.; 125, 49, (1927)  
Z. anal. Chem.; 69, 15, (1926)
- (33) KAKARADSE, G. and WILSON, H. J.;  
Complexity of the vanadium-hydrogen peroxyde system  
Nature; 180, 861 (1957)
- (34) SLOWIK, P.;  
Chem. Ztg., 34, 648 (1910)
- (35) Mc CABE, C. R.;  
Chem. Eng.; 13, 243-7 (1911)  
J. Ind. Eng. Chem.; 5, 576 (1913)
- (36) WRIGHT, E. R. and MELLON, M. G.;  
Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.; 9, 251 (1937)  
Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.; 9, 376-7 (1937)
- (37) WEISSLER, A.;  
Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.; 17, 696 (1945)
- (38) TELEP, G. and BOLTZ, D. F.;  
Anal. Chem.; 22, 1030 (1950)

- (39) TELEP, G. and BOLTZ, D.F.;  
Anal. Chem.; 23, 901 (1951)
- (40) HAYWOOD, F. W. and WOOD, A. A. R.;  
"Metallurgical Analysis"
- (41) PAPP, Elemir;  
The quantitative determination of V  
Aluminum (Budapest) 1, 101-6 (1949)
- (42) VINOGRADOV, E. B.;  
Compt. rend. acad. sci. U.R.S.S., 1931A, 249
- (43) WILLARD, H. H. and YOUNG, P.;  
Ind. Eng. Chem.; 20, 764-8 (1928)
- (44) GIBBS, O. W.;  
Am. Chem. J.; 5, 395 (1883)
- (45) HILLEBRAND and LUNDELL  
"Applied Inorganic Analysis"  
John Willey & Sons; p. 354 (1929) New York
- (46) GENEROZOV, B.A. And KUSKOVA, N.K.;  
Determination of small quantities of V in steel and pig iron  
Zhur. Anal. Chim.; 1, 325-9 (1946)
- (47) FOUCART, Ch. and VANDAEL, Ch.;  
The photolorimetric determination of V as a phosphovanadotung-  
stic complex compound and the application to steel analysis  
ANF Not. 1, 55-62 (1957)

- (48) SCHOLES, P. H.;  
Absorptiometric determination of V in steel.  
Analyst; 82, 528-8 (1957)
- (49) SMETS, Paul;  
Colorimetric determinations of the constituents of ferrous alloys  
Ing. Chim.; 31, 148-87 (1949)
- (50) TIKHONOVA, A. A.  
Photocolorimetric determination of V in heatresistant alloys  
Zavodskaya Lab.; 16, 1168-70 (1950)
- (51) MURAKAMI, Yukio;  
Colorimetric determination of V in the presence of a relatively  
large amount of iron  
Bull. Chem. Soc. Japan; 23, 153-7 (1950)
- (52) Mc ALOREN, J. T. and REYNOLDS, G. F.;  
Absorptiometric determination of traces of Cr in Ni and V, of V  
in Cr, and of Ni in Cr and V.  
Metallurgia; 57, 52-6 (1958)
- (53) TANAKA, Motoharu  
Use of silver peroxide in the volumetric and colorimetric deter-  
mination of V.  
Bull. Chem. Soc. Japan; 27, 10-13 (1954)
- (54) TEACHENKO, N. S. and PETRUNINA, R. M.;  
Rapid photoelectric determination of small amounts of V in iron  
ore.  
Zavodskaya Lab.; 16, 357 (1950)

PARTE EXPERIMENTAL

## I. ELECCION DE LA REACCION COLORIMETRICA MAS CONVENIENTE(1)

Entre las reacciones colorimétricas, para la determinación de vanadio en aceros, propuestas por diferentes autores se citan especialmente las dos siguientes:

- A. Reacción con el peróxido de hidrógeno (2)
- B. Reacción con el ácido fosfotúngstico (3)
- C. Reacción con la oxina (4)

Nuestro trabajo se orientó en especial a la experimentación de estas reacciones.

### A. Reacción con el peróxido de hidrógeno (2)

#### 1. Soluciones empleadas:

- a. Solución de metavanadato de amonio (1 ml= 1 mg V). Disolver 0,5740 g de  $\text{VO}_3\text{NH}_4$  en agua destilada y completar a 250ml.
- b. Acido sulfúrico concentrado (d=1,84)
- c. Acido nítrico concentrado (d=1,42)
- d. Agua oxigenada al 30 %

#### 2. Aparatos utilizados:

- a. Espectrofotómetro de Beckman modelo D U

#### 3. Técnica: (5)

A x ml de la solución de metavanadato de amonio agregar 2,5 ml de ácido sulfúrico concentrado y 12,5 ml, 5 gotas de agua oxigenada al 30 % y calentar hasta que empiece el desprendimiento de oxígeno, luego enfriar con agua. Finalmente transferir el contenido y los lavados a un matraz aforado de 25 ml y diluir con agua destilada. Determinar la transmisión % a 460 m usando como solución de referencia agua destilada.

Según la técnica anterior se preparó una escala por duplicado conteniendo cada testigo 0, 1, 3, 5 y 7 ml de la solución de metavanadato de amonio.



Los datos obtenidos se indican en el Cuadro N° 1.

Cuadro N° 1

mg. de vanadio contenidos en cada testigo	% de Transmisión	
	Serie N° 1	Serie N° 2
0	100	100
1	54,5	53
3	34	28,5
5	13,5	26,5
7	16,5	14

Durante la realización de la experiencia observamos los siguientes inconvenientes:

- a. El color obtenido es poco estable
- b. La intensidad del color disminuye a medida que se prolonga el tiempo de calentamiento, y hasta llega a desaparecer (quedando la solución incolora)
- c. Las burbujas de oxígeno que se siguen desprendiendo quedan adheridas en la pared de la cúbeta colorimétrica y por lo tanto se obtienen resultados erróneos debido a que dificultan la lectura, si no se tiene especial cuidado en eliminarlas.

Estas observaciones concuerdan con lo que afirman Haywood y Wood en la página 219 de su obra "Metallurgical Analysis", donde dicen: "La coloración pardo anaranjada producida con el peróxido de hidrógeno no es muy sensible y las condiciones de formación son un tanto críticas."

Por los inconvenientes expuestos anteriormente desechamos esta

técnica.

B. Reacción con el ácido fosfotúngstico (3)

1. Soluciones empleadas:

- a. Solución de metavanadato de amonio (1ml= 1mg). Disolver 0,5740 g de  $\text{VO}_3\text{NH}_4$  en agua destilada y completar a 250 ml
- b. Solución de ácido nítrico 1:1
- c. Solución de ácido fosfórico al 90 %
- d. Solución de tungstato de sodio 0,5 M: Disolver 82,4865 g de  $\text{WO}_4\text{Na}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  en agua destilada y completar el volumen a 500 ml

2. Aparatos utilizados:

- a. Espectrofotómetro de Beckman modelo D U.

3. Técnica: (6)

A x ml de solución de metavanadato de amonio se le añaden 60 ml de agua destilada, 10 ml de ácido nítrico (1:1), 3 ml de ácido fosfórico al 90 % y 5 ml de tungstato de sodio 0,5 M; se calienta a ebullición. Luego se transfiere a un matraz aforado de 100 ml y se lleva a volumen con agua destilada. Leer el % de transmisión empleando agua destilada como solución de referencia. Según la técnica anterior se preparó una escala por duplicado conteniendo cada testigo 0, 0,5, 3 y 5 ml de la solución de metavanadato de amonio.

Los datos obtenidos están reunidos en el Cuadro N° 2.

En vista de la reproducibilidad de los resultados de dicho cuadro se efectuó otro ensayo más amplio, por triplicado, conteniendo cada testigo 0 - 0,25 - 0,5 - 0,75 - 1 - 1,5 - 2 - 2,5 y 3 ml de la solución de metavanadato de amonio.

Los valores hallados en este nuevo ensayo figuran en el Cuadro N° 3.

Cuadro N° 2

mg. de vanadio contenidos en cada testigo	% de Transmisión	
	Serie N° 1	Serie N° 2
0	100,0	100,0
0,5	71,0	71,0
3,0	12,5	13,0
5,0	3,0	3,0

Cuadro N° 3

mg. de vanadio contenidos en cada testigo	% de Transmisión		
	Serie N° 1	Serie N° 2	Serie N° 3
0,0	100	100	--
0,25	84	83,5	84,5
0,5	70,5	71	70,5
0,75	59	60	59
1,0	49,5	49,5	49,5
1,5	37	36	36
2,0	27,5	26,5	26,5
2,5	17	17,5	17,5
3,0	13	12,5	13

Previamente se determinó la longitud de onda óptima a emplear. Para ello se utilizó una muestra que contenía 2 mg de vanadio y con ella se determinó el % de transmisión a distintas longitudes de onda. Los resultados obtenidos se muestran en el Cuadro N° 4.

Cuadro N° 4

Longitud de onda en m	% de Transmisión
380	12
390	15,5
400	18,5
410	21,5
420	25,5

Como valores mayores de longitud de onda no eran convenientes se utilizó la de 420 m $\mu$ .

Con los valores que se muestran en Cuadro N° 3 se construyó la curva de calibración para soluciones puras (% de transmisión en función de la concentración de vanadio) la cual se muestra en el gráfico N° 1.

Como se puede observar en el gráfico N° 1 la reacción colorimétrica de formación del ácido fosfotúngstico responde a la Ley de Beer.

Las experiencias realizadas nos permiten puntualizar:

- a. El color obtenido es estable por lo menos 24 horas, después disminuye lentamente con el tiempo. Se ha observado que si se tiene la precaución de guardar las soluciones en frascos color caramelo, no se observa cambio visible en el co-

GRAFICO N° 1

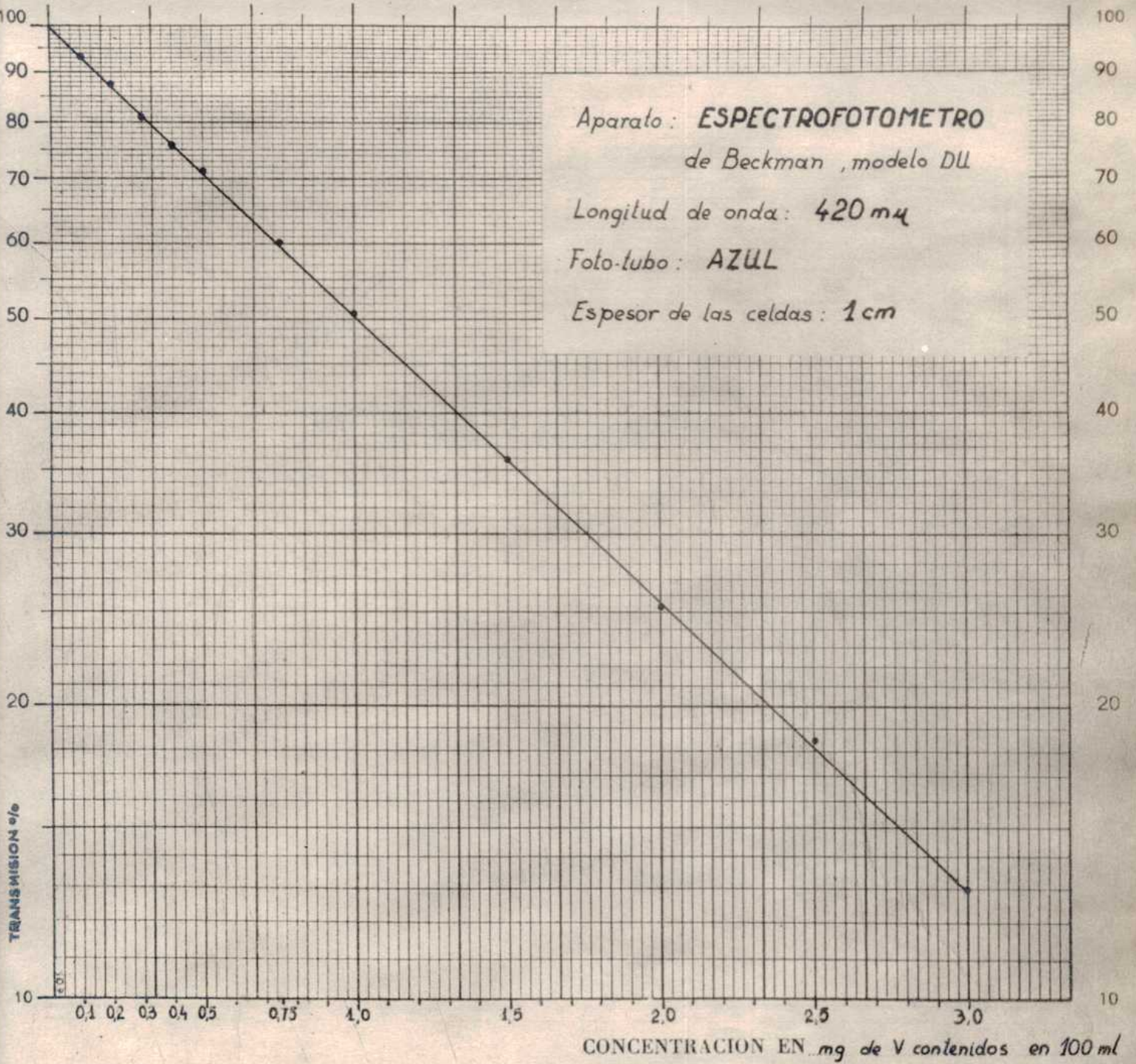
$D = -\log T$

Aparato: **ESPECTROFOTOMETRO**  
de Beckman, modelo DU

Longitud de onda: 420 m $\mu$

Foto-tubo: AZUL

Espesor de las celdas: 1 cm



lor, por lo menos durante 15 días.

- b. El color del ácido fosfotúngstico formado varía en forma continua en intensidad y matiz con la concentración de vanadio.

C. Reacción con la oxina (4)

1. Soluciones empleadas:

- a. Solución de metavanadato de amonio, ( 1 mg V= 1 ml). Disolver 0,5740 g de  $\text{VO}_3\text{NH}_4$  en agua destilada y completar el volumen a 250 ml.
- b. Solución de ácido sulfúrico, concentración 10 %
- c. Solución de 8-hidroxiquinoleína al 2,5 %.

2. Técnica (1)(4)

A x ml de solución de metavanadato de amonio se agregan 10 ml de agua destilada, se acidifica con ácido sulfúrico en presencia de rojo congo y se añaden 5 gotas de solución de 8-hidroxiquinoleína. El sistema se agita con 10 ml de cloroformo, de esta manera se extrae el vanadio como  $\text{V}_2\text{O}_3(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_4$ .

Esta reacción no puede ser utilizada en el caso de aceros pues el hierro también es extraído.

RESUMEN:

Por las razones expuestas (reproductibilidad, interferencias, etc.) hemos considerado conveniente adoptar para el resto de nuestro trabajo la reacción del ácido fosfotúngstico.

## II. ELECCION DEL METODO A UTILIZAR PARA LA DETERMINACION DE VANADIO

Una vez seleccionada la reacción más conveniente y construida la curva que correspondía a la misma pasamos a estudiar el modo como dicha reacción colorimétrica estudiada podía ser utilizada prácticamente en alguna de las variantes de los diversos métodos existentes para la valoración del vanadio en aceros.

Como ya hemos dicho, la bibliografía consultada indica, que las diversas técnicas utilizables para valorar el vanadio en aceros se pueden dividir en dos grupos:

A. Las que determinan el vanadio previa extracción del mismo

B. Las que determinan el vanadio sin extracción

Se decidió ensayar técnicas de los dos grupos.

### A. Técnicas que determinan el vanadio previa extracción del mismo.

Entre las muchas técnicas correspondientes a este grupo, propuestas por diferentes autores, pueden citarse:

#### 1ro. Determinación espectrofotométrica de vanadio con ácido benzohidroxámico y 1-hexanol(7)

Fundamento: Este método se basa en la formación de un producto coloreado el cual se forma al reaccionar el ácido benzohidroxámico con el vanadio pentavalente el cual es extraído con 1-hexanol y luego se mide la absorción del extracto.

Debido al inconveniente presentado en la adquisición de los reactivos este método no se ensayó.

#### 2do. Extracción analítica de vanadio por solvente utilizando acetil-acetona.(5)

Fundamento: Este método se basa en la extracción del vanadio previamente reducido a  $VO_2^{2+}$  (a pH=2) con una mezcla de acetil-acetona-cloroformo (1:1). Luego el extracto se somete a la acción de una mezcla nitrosulfúrica con el objeto de destruir la mate-

ria orgánica, el residuo se diluye con agua destilada y sobre él se practica una reacción colorimétrica apropiada para la determinación del vanadio.

1. Soluciones empleadas

- a. Solución de metavanadato de amonio, concentración 1 mg de vanadio por ml: disolver 0,5740 g de  $\text{VO}_3\text{NH}_4$  en 250 ml de agua destilada
- b. Solución de ácido clorhídrico (1:1)
- c. Solución de agua oxigenada al 30 % P/V
- d. Solución de ácido sulfúrico (1:1)
- e. Cinc en polvo
- f. Solución diluida de hidróxido de amonio
- g. Acido sulfúrico concentrado (d=1,84)
- h. Acido nítrico concentrado (d=1,42)
- i. Solución de cloroformo-acetil acetona (1:1)

Como la cantidad de acetil acetona que disponíamos era muy escasa y no podíamos adquirirla, pues no existía en plaza, se trató de sintetizarla.

La revisión bibliográfica (8) indica dos técnicas:

I. Con trifloruro de boro

II. Con sodio metálico, éter, acetato de etilo y acetona

Nos decidimos por esta última debido a la facilidad de adquirir los reactivos.

Técnica (9): En un matraz de 1,5 litros, aproximadamente, colocar 25 g de sodio metálico (en pequeño trozos) y 20 ml de éter seco. Adicionar un condensador a reflujo y enfriar con una mezcla de hielo y sal. Agregar 225 ml de acetato de etilo (libre de alcohol) y 70 ml de acetona, en pequeñas porciones, con cuidado y agitando continuamente. Dejar el matraz en reposo varias horas en esa mezcla frigorífica y luego dejarlo 12 horas más a



temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo disolver la sal de sodio de la acetyl acetona formada en 400 ml de agua destilada helada (tener la precaución de separar previamente los trozos de sodio metálico que no hayan reaccionado). Decantar con el fin de separar la capa acuosa de la capa superior de acetato de etilo que no haya reaccionado. Acidificar lentamente con ácido acético.

En otro matraz disolver 125 g de acetato de cobre en 150 ml de agua destilada ayudando la disolución con calor; filtrar la sal básica no disuelta. Cuando la solución está todavía caliente, agregarla a la solución acidificada que contiene la acetyl acetona para precipitar el acetyl acetato formado. Dejar el precipitado en reposo varias horas y luego suspender el precipitado húmedo en éter. Agregar gradualmente mientras se agita ácido sulfúrico diluido hasta que el sólido desaparezca.

Separar la capa inferior de solución de sulfato de cobre con un embudo separador y deshidratar la capa superior etérea con cloruro de calcio anhidro. Destilar el éter en un baño maría y fraccionar el residuo a 135-140°C.

## 2. Aparatos:

a. Espectrofotómetro de Beckman modelo D U

## 3. Técnica: (5)

Disolver 1 g del material ferroso en 50 ml de ácido clorhídrico 1:1 usando calor y evaporar hasta aproximadamente 25 ml. Oxidar el hierro por adición de aproximadamente 2 ml de agua oxigenada al 30 % seguido por 10 ml de ácido sulfúrico 1:1. Evaporar la solución hasta formación de sales o de humos de  $\text{SO}_3$ . Para aceros conteniendo 1 % de carbono agregar cuidadosamente varias gotas de cada uno de los siguientes reactivos:  $\text{FH}$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  hasta solución humeante para solubilizar el carburo de vana -

dio. Enfriar, diluir hasta 25 ml con agua destilada, transferir la solución incluyendo cualquier insoluble a un balón de 300 ml agregar aproximadamente 1,5 g de polvo de cinc de alta pureza y reducir el vanadio bajo reflujo en una atmósfera de nitrógeno o de anhídrido carbónico durante 30 minutos. Mantener la atmósfera de  $N_2$  o de  $CO_2$  mientras se enfría el balón (con el condensador colocado) en agua. Transferir el contenido del balón y los lavados evitando el pasaje del Zn no disuelto por cuidadosa decantación a un vaso de 400 ml, colocar el vaso en un baño helado (de hielo) y después de enfriar agregar 10 ml de hidróxido de amonio concentrado con una bureta hasta alcanzar un pH de 2,0 (controlar con potenciómetro). Si ocurre cualquier calentamiento enfriar la muestra a temperatura ambiente antes de transferirla a una ampolla de decantación de 500 ml. El volumen de la solución no debe exceder de los 80 ml. Extraer este volumen con 80 ml de cloroformo-acetil acetona 1:1 y extraer por segunda vez con 10 ml de cloroformo. Juntar los extractos orgánicos en un vaso seco de 400 ml con un vidrio reloj elevado y evaporar hasta aproximadamente 10 ml. Evaporar los 10 ml finales en un baño de vapor. Agregar, al residuo, seco, 5 ml de ácido sulfúrico concentrado y 25 ml de ácido nítrico concentrado. Evaporar hasta humos de  $SO_3$  y agregar ácido nítrico concentrado por gota hasta destruir las últimas trazas de materia orgánica. Enfriar y diluir cuidadosamente a 25 ml con agua destilada. Agregar 10 gotas de agua oxigenada al 30 % y volver el vaso al calentador. Calentar la solución hasta que apenas comienza el desprendimiento de oxígeno y luego enfriar en agua fría. Transferir el contenido y los lavados a un matraz de 50 ml y diluir con agua destilada. Leer la absorción a 460 m $\mu$  usando agua como solvente de referencia.

La reacción colorimétrica con el agua oxigenada fué reempla-

da por la del ácido fosfotúngstico debido a las razones señaladas (página N°60). La escasez de acetyl acetona nos llevó a reducir la cantidad de muestras y reactivos.

La técnica antes descripta, con sus modificaciones, se aplicó a varias muestras de un acero patrón (500 mg), y cantidades variables de la solución de metavanadato de amonio ( 1mg de V por ml de solución). En el Cuadro N° 5 se señala la composición del acero patrón utilizado. La composición de las muestras preparadas puede verse en el Cuadro N° 6.

Cuadro N° 5

Acero patrón del Bureau of Standards Washington D.C.

(U.S. Department of Commerce)

Basic open-hearth steel 0,1 % carbón

Componentes	%
Carbón	0,131
Mn	0,533
P	0,014
S(grav.)	0,022
S(vol.)	0,023
Silicón	0,266
Cu	0,141
Ni	0,030
Cr	0,055
<u>Vanadio</u>	0,006
Mo	0,004
N	0,005

Cuadro N° 6

mg. de acero contenidos en cada muestra	ml de solución de $\text{VO}_2\text{NH}_4$ o mg. de vanadio <sup>3 4</sup> contenidos en cada muestra
500	0,0
500	0,5
500	1,0
500	1,5
500	2,0

Después de una serie de determinaciones se introdujo las siguientes modificaciones:

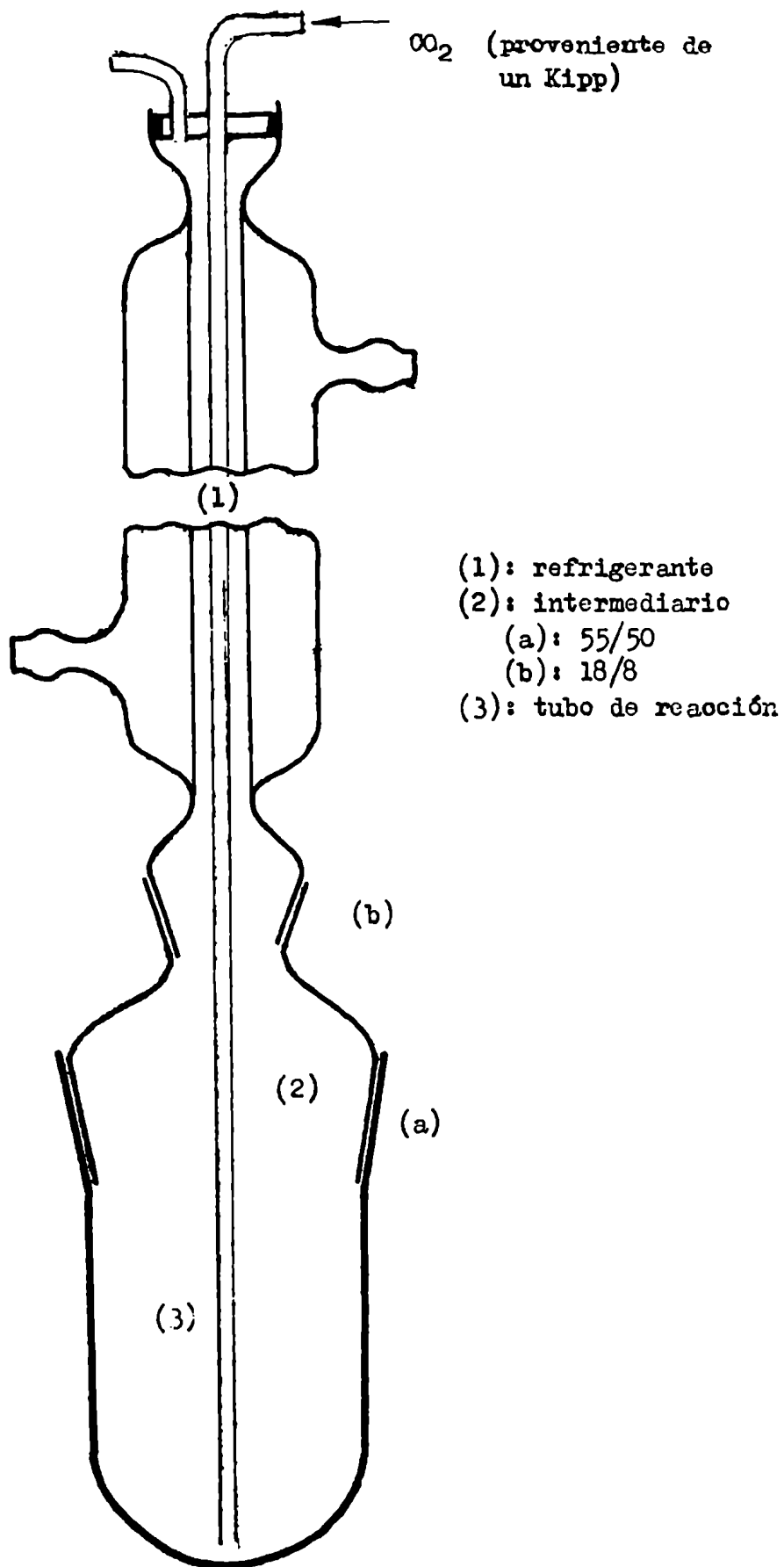
a. Modificación en el instrumental, para evitar transvases. Se hizo construir, en vidrio Pyrex, el aparato indicado en la Fig. 1.

En el tubo de reacción se practica la técnica desde el ataque del acero hasta el ajuste del pH, con el potenciómetro, inclusive; luego el líquido se transvasa a una ampolla de decantación continuando del modo antes descrito. De esta manera se efectúa solo un transvase en lugar de tres, evitando así posibles pérdidas, a la vez que se simplifica la técnica.

b. Modificación en el método: cuyo fin fué disminuir el mínimo las pérdidas de solvente. Para lograr ésto en lugar de evaporar el solvente se intentó destilarlo a baño maría pero debido a que su eliminación en esa forma resultaba lenta se lo destiló al vacío. De esta manera el procedimiento se aceleró; además se recuperó la acetyl acetona que en la técnica original se perdía.

Los resultados obtenidos, al aplicar la técnica original con las modificaciones que propusimos, no fueron satisfactorios.

FIGURA No 1



Resumen:

Al aplicar repetidamente esta técnica a diferentes muestras se observó la falta de concordancia en los datos obtenidos. Por otra parte se comprobó que en ningún caso la extracción del vanadio es total. Una revisión bibliográfica indica que los acetyl acetatos tienen puntos de ebullición relativamente bajos. La evaporación de los últimos 10 ml de los extractos orgánicos en baño de agua, elimina la pérdida de V como quelato. A pesar de ello, en el método original, los resultados analíticos incorporan el factor 1,07 para compensar el haber efectuado una simple extracción a pH 2 (93 % de extracción). La doble extracción o la extracción a pH más altos fueron evitadas para reducir la extracción simultánea de los iones interferentes. La extracción del  $V^{5+}$  o del  $V^{4+}$  no puede ser efectuada en presencia de grandes cantidades de  $Fe^{3+}$  debido a que él se extrae también.

Sin embargo el  $V^{3+}$  puede ser extraído cuantitativamente (93 % de extracción) en presencia de  $Fe^{2+}$ . Durante la reducción del  $Fe^{3+}$  con Zn el V es reducido a  $V^{3+}$ . Al y Ti son parcialmente extraídos con el V. El Al no interfiere en la reacción con el  $H_2O_2$ , pero el Ti lo hace. Aunque las muestras de aceros raramente contienen ambos elementos, Ti y V, la interferencia del peróxido de Ti puede ser destruida agregando fluoruro de amonio. El Mo no es extraído por la acetyl acetona en una solución reducida.

El método se aconseja para el análisis de aceros que contengan poca cantidad de vanadio.

B. Técnicas que determinan el vanadio sin extracción del mismo.

Debido a la falta de reproducibilidad de resultados de la técnica anterior decidimos emplear otra en la cual el vanadio se determina sin necesidad de extraerlo. El procedimiento utilizado es una adaptación del estudio espectrofotométrico realizado por E. R. Wright y Mellon M. G. sobre el método del fosfotungstato para vanadio.

Como se sabe el vanadio existe como agente aleatorio en las aleaciones ferrosas hasta aproximadamente 2 % conjuntamente con el hierro, cromo, tungsteno, níquel y otros elementos. Wright y Mellon (6) comprobaron que el ión férrico no interfiere hasta que su concentración alcance 100 mg en 100 ml y el cromo hasta 1 mg de Cr en 100 ml. Suponiendo que debe tomarse una muestra conteniendo 1 mg de vanadio, el hierro no interfiere si el contenido de vanadio es 1 % o más mientras que el cromo interferirá si está presente en más de 1 % como es ordinariamente el caso.

Las aleaciones más corrientes de vanadio responden por lo general a algunos de los siguientes tipos:

- a. Aleaciones de alto contenido en vanadio (Aleaciones con vanadio, cromo, tungsteno, níquel) conteniendo 0,7 % a 2 % de vanadio.
- b. Aleaciones de mediano contenido en vanadio (aleaciones con vanadio cromo) conteniendo 0,1 a 0,7 % de vanadio.
- c. Aleaciones de bajo contenido en vanadio (fundición, acero común al carbono, etc.) conteniendo menos de 0,1 % de vanadio.

Las técnicas analíticas utilizadas por Wright y Mellon no son las mismas para los distintos tipos de aleaciones antes descriptas.

1. Análisis de aceros con V, Cr, W y Ni con 0,7 a 2 % de vanadio

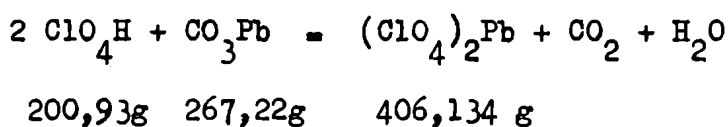
a. Soluciones empleadas

- i. Solución de metavanadato de amonio ( 1 mg V = 1 ml). Disolver 0,5740 g de  $\text{VO}_3\text{NH}_4$  en agua destilada y completar a 250 ml.

- ii. Solución de ácido clorhídrico (1:1)
- iii. Solución de ácido nítrico (1:1)
- iv. Solución de ácido perclórico al 60 %: Diluir con agua destilada 85,7 ml de ácido perclórico al 70 % (densidad 1,67) hasta 100 ml.
- v. Solución de perclorato plumboso 0,5 M: Disolver 203,067 g. de  $(\text{ClO}_4)_2\text{Pb}$  con agua destilada y llevar a 1000 ml.

Como esta droga no existía en plaza se trató de preparar la.

La revisión bibliográfica (10) nos condujo a la siguiente técnica:



Como para obtener una solución 0,5 M necesitamos 203,067 g de perclorato plumboso, por lo tanto tendremos que hacer reaccionar 100,465 g de  $\text{ClO}_4\text{H}$  con 133,61 g de  $\text{CO}_3\text{Pb}$ . Debido a que el  $\text{ClO}_4\text{H}$  que poseíamos era una solución al 70 % (densidad 1,67) entonces utilizamos 85,9 ml de esa solución.

El modo operatorio consiste en colocar en un vaso de precipitación el  $\text{CO}_3\text{Pb}$  y agregar, agitando continuamente, la solución de  $\text{ClO}_4\text{H}$ . Una vez finalizada la reacción (no se desprenden más burbujas) se transfiere el  $(\text{ClO}_4)_2\text{Pb}$  formado con ayuda de agua destilada a un matraz aforado de 1000 ml y se enrasa con agua destilada.

- vi. Solución de ácido fosfórico al 90 %
- vii. Solución de tungstato de sodio 0,5 M: Disolver 82,4865 g de  $\text{WO}_4\text{Na}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  en 500 ml de agua destilada

#### b. Aparatos utilizados

- i. Espectrofotómetro de Beckman Modelo D U



o. Técnica (6)

Pesar 150 mg de muestra al mg y transferirla a un vaso de precipitación de 100 ml. Añadir 10 ml de ácido clorhídrico (1:1) cubrir con un vidrio de reloj y calentar hasta que toda acción haya cesado; retirar la tapa, agregar una gota de ácido nítrico (1:1) y hervir. Revolver el líquido para asegurarse de que no quede tungsteno en el fondo. Continuar el agregado de ácido nítrico (1:1) gota a gota hasta que el tungsteno se haya oxidado y aparezca como un residuo amarillo brillante sin partículas negras visibles. Agregar con una probeta graduada 7 ml de ácido perclórico (al 60 %) y evaporar hasta humos. Evaporar suavemente hasta que la solución muestre el color característico, rojo anaranjado, del dicromato y luego dos o tres minutos más. Enfriar, agregar 40 ml de agua destilada, calentar a ebullición y añadir 5 ml de solución de perclorato de plomo al 0,5 M. Enfriar a la temperatura ambiente y filtrar a través de un crisol de Gooch, lavando con un poco de agua destilada y fría. Al filtrado agregar 10 ml de ácido nítrico (1:1) 3 ml de ácido fosfórico (90%) y 5 ml de tungstato de sodio (0,5 M). Calentar a ebullición, enfriar, transvasar a un matraz aforado de 100 ml y enrasar con agua destilada. Leer la absorción a 420 m comparando con un testigo constituido así: 60 ml de agua destilada, 10 ml de ácido nítrico (1:1), 3 ml de ácido fosfórico (90%) y 5 ml de solución de tungstato de sodio (0,5 M); calentar a ebullición, enfriar, transvasar a un matraz aforado de 100 ml y enrasar con agua destilada.

En lugar de comenzar la operación en un vaso de precipitación preferimos iniciarla en un Erlenmeyer de 150 ml y en vez de filtrar a través de un crisol de Gooch utilizamos un crisol de placa filtrante (de grano fino).

Como en las primeras experiencias se utilizó un fotocolorímetro tipo Grubb-Parsons en lugar del espectrofotómetro de Beckman, nos interesa

só conocer el filtro a emplear; con este fin procedimos de la siguiente manera:

i. Preparamos un testigo en la siguiente forma:

A 60 ml de agua destilada le agregamos 10 ml de ácido nítrico(1:1) 3 ml de ácido fosfórico (90 %) y 5 ml de tungstato de sodio(0,5 M) calentamos a ebullición, enfriamos y transvasamos a un matraz aforado de 100 ml, finalmente enrasamos con agua destilada.

ii. Preparamos otro testigo en la siguiente forma:

A 2 ml de solución de metavanadato de amonio ( 1mg de V por ml de solución) lo agregamos 60 ml de agua destilada, 10 ml de ácido nítrico (1:1), 3 ml de ácido fosfórico (90 %) y 5 ml de tungstato de sodio (0,5 M); calentamos a ebullición, enfriamos y transvasamos a un matraz aforado de 100 ml, finalmente enrasamos con agua destilada.

Estos dos testigos fueron leídos en el fotocolorímetro asignándosele al primero 100 % de transmisión; los resultados obtenidos se muestran en el Cuadro N° 7.

Cuadro N° 7

Número de filtro	% de Transmisión Testigos	
	con 0 mg. de V	con 2 mg. de V
47	100	87,4
50	100	86,7
42	100	47,2

De acuerdo a los resultados obtenidos decidimos emplear el filtro violeta N° 42.

Una vez seleccionado el filtro a utilizar pasamos a estudiar el modo como se podía emplear la técnica para la valoración del vanadio en aceros, anteriormente descripta con las variantes que propusimos. Con este objeto procedimos a realizar la siguiente serie de experimentos:

i. Preparamos una serie de testigos, por duplicado, en la siguiente forma:

A x ml de solución de metavanadato de amonio ( 1mg de V por ml de solución) se le agregaron 60 ml de agua destilada, 10 ml de ácido nítrico (1:1), 3 ml de ácido fosfórico (90 %) y 5 ml de tungstato de sodio (0,5 M); calentamos a ebullición, enfriamos y transvasamos a un matraz aforado de 100 ml, por último enrasamos con agua destilada; leer el % de transmisión. Los datos obtenidos están reunidos en el cuadro N° 8.

Quadro N° 8

mg. de vanadio contenidos en cada testigo	% de Transmisión	
	Testigo	
	Serie N° 1	Serie N° 2
0,0	100	- -
0,50	77	77,5
1,00	59	59,0
1,50	46	45,5
2,00	35	34,5

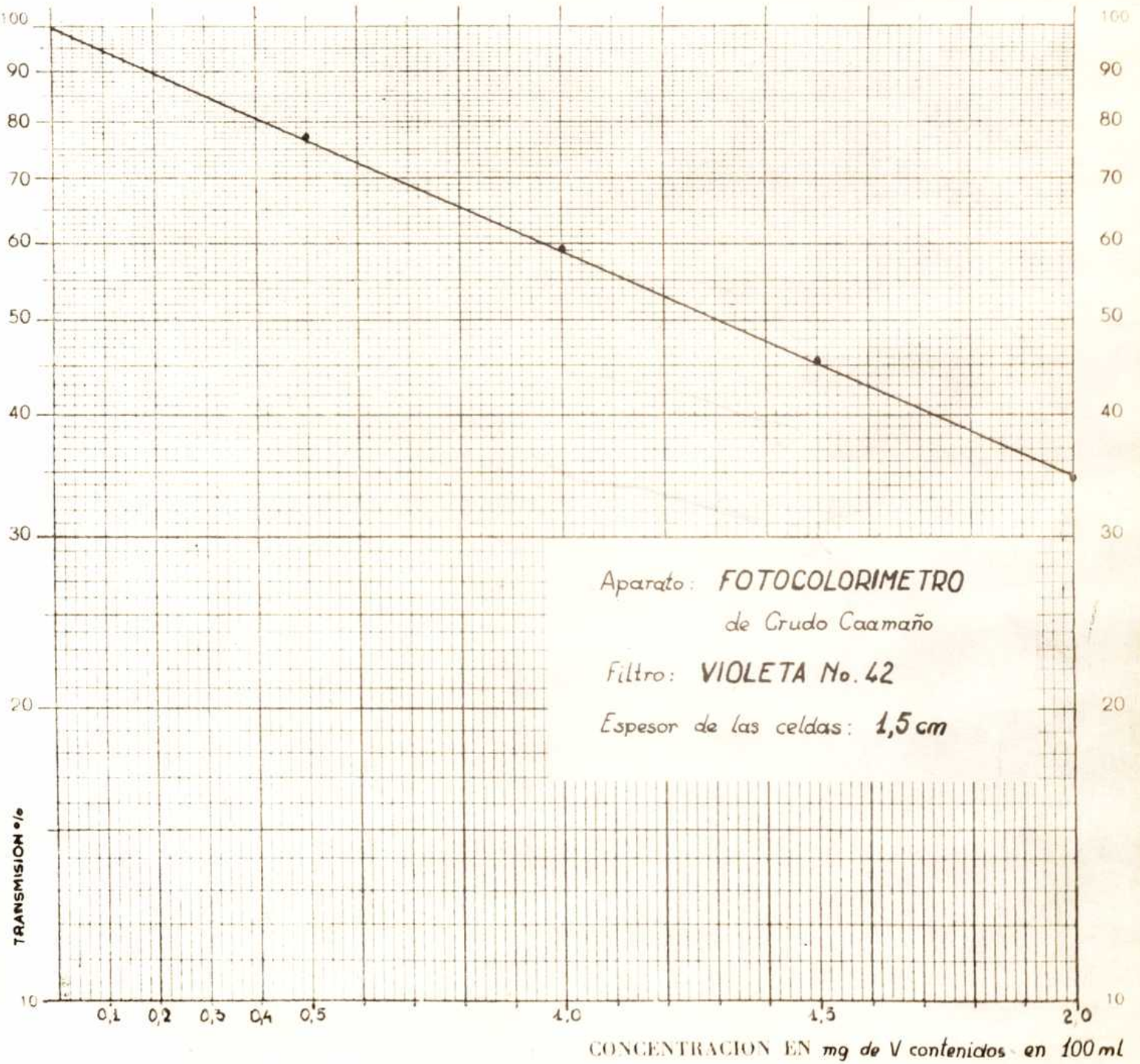
Los valores del cuadro están representados en el gráfico N° 2.

ii. Preparamos una serie de muestras de la siguiente forma:

A 150 mg de muestra (constituida por el acero patrón del Bureau of Standards Washington D.C., cuya composición se indica en el

GRAFICO N° 2

$D = -\log T$



en el cuadro N° 5) se les adicionó x ml de la solución de metavanadato de amonio y se los trató en la forma indicada por la técnica.

Los resultados obtenidos figuran en el cuadro N° 9. La curva de calibración utilizada es la indicada en el gráfico N° 2.

Cuadro N° 9

mg. de vanadio contenidos en c/ muestra			Determinado (b)	$\Delta E$ (b-a)
Presente	Teórico			
	Agregado	Total (a)		
< 0,01	0,0	0,0	0,47	+ 0,47
< 0,01	0,5	0,5	0,90	+ 0,40
< 0,01	1,0	1,0	1,34	+ 0,34
< 0,01	1,5	1,5	1,80	+ 0,30
< 0,01	2,0	2,0	2,20	+ 0,20

Los resultados, como puede observarse no fueron satisfactorios.

Tratamos de establecer si la diferencia se debía a una posible adsorción del vanadio por parte del precipitado de cromato de plomo, formado al adicionar el perclorato de plomo con el objeto de eliminar el cromo. Por esta razón se decidió repetir la serie de experiencias anteriormente realizadas, sin el agregado de la solución de perclorato de plomo (0,5 M); de esta manera el cromo no se eliminaría pero como su contenido es menor del 1 % (0,055 %) no interfiere según se motivó anteriormente. (Pag. N° 70). Esta nueva serie de experimentos se practica sobre muestras de 100 mg de acero patrón en lugar de 150 mg. Los resultados hallados se pueden observar en el Cuadro N° 10. La curva de calibración empleada es la indicada en el gráfico N° 2.

Quadro N° 10

mg. de V contenido on las muestras					$\Delta E$	
Teórico			Determinado			
Presento	Agregado	Total (a)	Serie 1 $b_1$	Serie 2 $b_2$	Serie 1 ( $b_1 - a$ )	Serie 2 ( $b_2 - a$ )
< 0,01	0,0	0,0	0,42	0,41	+ 0,42	+ 0,41
< 0,01	0,5	0,5	0,83	0,86	+ 0,33	+ 0,36
< 0,01	1,0	1,0	1,27	1,29	+ 0,27	+ 0,29
< 0,01	1,5	1,5	1,68	1,65	+ 0,18	+ 0,15
< 0,01	2,0	2,0	2,11	2,08	+ 0,11	+ 0,08

Como se puede observar on el cuadro anterior, los resultados obtenidos no fueron satisfactorios.

2. Análisis de aceros con V y Cr, con 0,1 a 0,7 % de V

a. Soluciones empleadas:

Las soluciones utilizadas son las mismas que empleamos para el análisis de acero con mayor contenido de vanadio (mayor de 0,7 %).

b. Aparatos utilizados:

Wright y Mellon aconsejan el uso del espectrofotómetro de Beckman modelo D U, pero, como por el momento no disponíamos de él, utilizamos un fotocolorímetro tipo Crudo Caamaño con el filtro violeta n° 42.

c. Técnica (6):

Pesar una muestra de 500 mg al mg. Transferirla a un vaso de precipitación de 250 ml, agregar 20 ml de ácido clorhídrico (1:1) cubrir con un vidrio reloj y calentar hasta que el acero esté atascado. Agregar 0,5 ml de ácido nítrico concentrado, gota a gota.

ta para oxidar al hierro, evaporar hasta aproximadamente 10 ml, agregar 5 ml de ClH concentrado y transferir a una ampolla de decantación con no más de 5 ml de agua. Enfriar y agregar 30 ml de éter sulfúrico y extraer la mayor parte de hierro. Calentar la capa acuosa en un calentador de plato blindado para eliminar el éter, agregar 7 ml de ácido perclórico (60 %) evaporar hasta humos. Continuar con una evaporación suave hasta que la solución muestre el color característico, rojo anaranjado, del dicromato y luego dos o tres minutos más. Enfriar, agregar 40 ml de agua destilada, calentar a ebullición y añadir 5ml de perclorato de plomo (0,5 M). Enfriar a la temperatura ambiente y filtrar a través de un crisol de Gooch, lavando con un poco de agua destilada y fría. Al filtrado agregar 10 ml de ácido nítrico (1:1), 3 ml de ácido fosfórico (90 %) y 5 ml de tungstato de sodio (0,5 M); calentar a ebullición, enfriar, transvasar a un matraz aforado de 100 ml y enrasar con agua destilada. Leer el % de transmisión a 420 m $\mu$  comparando con un testigo así constituido: 60 ml de agua destilada, 10 ml de ácido nítrico (1:1), 3 ml de ácido fosfórico (90 %) y 5 ml de tungstato de sodio (0,5 M); calentar a ebullición, enfriar, transvasar a un matraz aforado de 100 ml y enrasar con agua destilada.

En lugar de seguir rigurosamente esta técnica hemos proforido proceder del modo siguiente, con el objeto de simplificar la técnica:

Técnica I (con extracción del hierro): Pesar 100 mg de muestra, transferirla a un Erlenmeyer de 125 ml, agregar 10 ml de ácido clorhídrico (1:1), calentar hasta disolución total del acero, adicionar 0,1 ml de ácido nítrico concentrado, evaporar hasta aproximadamente 5 ml, agregar 2,5 ml de ácido clorhídrico concentrado y transferir a una ampolla de decantación. Enfriar y extraer el hierro con 15 ml de éter sulfúrico. Ca-

lontar la capa acuosa en un calentador blindado para eliminar el óter, agregar 7 ml de ácido perclórico (60 %) y evaporar hasta humos. Continuar con una evaporación suave hasta que la solución muestre el color característico del dicromato y luego dos o tres minutos más. Como no eliminaremos el cromo, por lo tanto continuaremos con el agregado de 60 ml de agua destilada, 10 ml de ácido nítrico (1:1), 3 ml de ácido fosfórico (90 %) y 5 ml de tungstato de sodio (0,5 M). Luego seguiremos como en el procedimiento anterior.

Técnica II (Sin extracción del hierro): Pesar 100 mg de muestra, transferirla a un Erlenmeyer de 125 ml, agregar 10 ml de ácido clorhídrico (1:1), calentar hasta disgregación total del acero, agregar 0,1 ml de ácido nítrico concentrado, evaporar. Como no eliminaremos el hierro entonces procederemos al agregado de 7 ml de ácido perclórico (60 %); evaporamos suavemente hasta que la solución muestre el color característico del dicromato y luego dos o tres minutos más. Como tampoco eliminaremos el cromo por lo tanto continuaremos con la adición de 60 ml de agua destilada, 10 ml de ácido nítrico (1:1), 3 ml de ácido fosfórico y 5 ml de tungstato de sodio (0,5 M). Finalmente procederemos como en el método original.

La serie de muestras analizadas fueron preparadas en la siguiente forma: a 100 mg del acero patrón de la Bureau Standard, cuya composición está dada en el Cuadro N° 5, se le agregó x ml de la solución de metavanadato de amonio (1 mg de V por ml de solución).

Se determinó el % de transmisión y el correspondiente contenido en V utilizando la curva del gráfico N° 2 para las muestras que se le aplicó la técnica I y la del gráfico N° 3 a las que se les aplicó la técnica II. En el Cuadro N° 11 se pueden observar los resultados hallados.



Cuadro N° 11

mg. de V contenidos en las muestras					$\Delta E$	
Técnico			Determinado			
Presente	Agregado	Total (a)	Técn. 1 (b <sub>1</sub> )	Técn. 2 (b <sub>2</sub> )	Técn. 1 (b <sub>1</sub> -a)	Técn. 2 (b <sub>2</sub> -a)
< 0,01	0,0	0,0	0,04	0,48	+ 0,04	+ 0,48
< 0,01	0,1	0,1	0,16	0,56	+ 0,06	+ 0,46
< 0,01	0,2	0,2	0,26	0,65	+ 0,06	+ 0,45
< 0,01	0,3	0,3	0,38	0,76	+ 0,08	+ 0,46
< 0,01	0,4	0,4	0,50	0,85	+ 0,10	+ 0,45
< 0,01	0,5	0,5	0,61	0,94	+ 0,11	+ 0,44

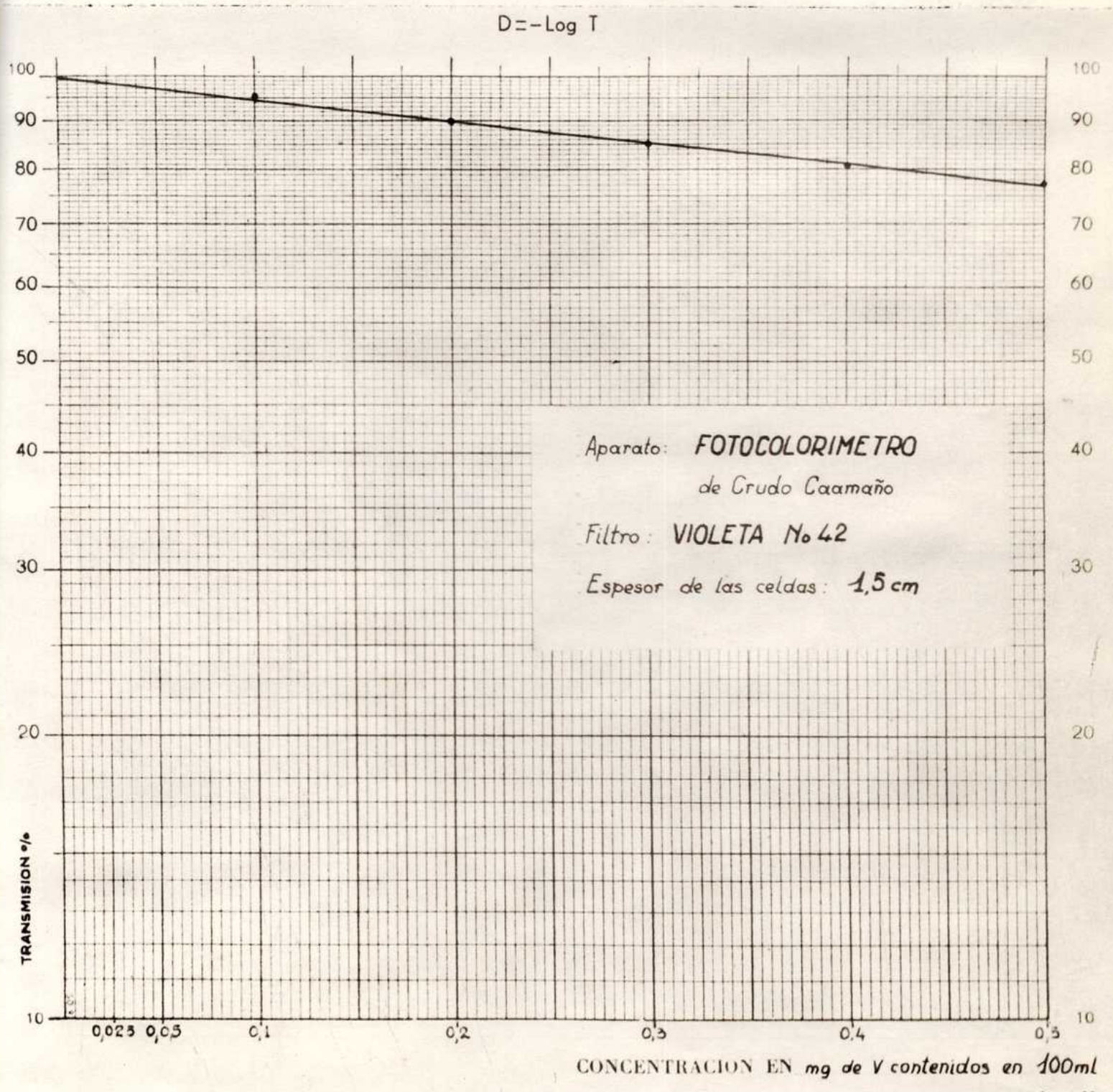
Una serie de testigos con iguales cantidades de vanadio que las muestras los cuales fueron leídos en el fotocolorímetro en el mismo tiempo que ellas, se prepararon en la siguiente forma: A x ml de solución de metavanadato de amonio ( 1 mg de vanadio por ml de solución) se les adicionó 60 ml de agua destilada, 10 ml de ácido nítrico (1:1), 3 ml de ácido fosfórico (90 %) y 5 ml de tungstato de sodio (0,5 M), calentamos a ebullición, enfriamos y transvasamos a un matraz aforado de 100 ml, finalmente enrasamos con agua destilada; leer el % de transmisión. Los resultados obtenidos se pueden observar en el Cuadro N° 12

En el gráfico N° 3 se puede observar la representación gráfica del Cuadro N° 12.

Quadro N° 12

mg. do vanadio contenidos on cada testigo	% de Transmisión
0,0	100
0,1	95,5
0,2	90
0,3	85
0,4	80,5
0,5	77,5

GRAFICO N° 3



### III. MODIFICACIONES PROPUESTAS

A primera vista los valores hallados, en las experiencias anteriores, son poco convincentes pero comparando los resultados y teniendo en cuenta tanto la composición de los testigos como las de las muestras, encontramos que existe una gran diferencia en la composición de ambas. La diferencia consiste en que mientras los testigos no contienen hierro, las muestras lo poseen en gran cantidad. Esto nos hizo pensar que el hierro inter~~fer~~ía. La inter~~fer~~encia del ión férrico se puede observar en el Cuadro N° 11, en donde la diferencia en el % de transmisión de los testigos (sin hierro) y las muestras a las cuales se les aplicó la técnica I (con extracción de hierro) es muy pequeña, en cambio la diferencia entre los testigos (sin hierro) y las muestras a las cuales se les aplicó la técnica II (sin extracción de hierro) es grande. Por lo tanto procedimos a realizar otra serie de experimentos para averiguar el grado de inter~~fer~~encia de dicho ión.

#### Modo operativo:

1. Preparamos un testigo sin vanadio en la siguiente forma: A 60 ml de agua destilada se le agregaron 10 ml de ácido nítrico (1:1), 3 ml de ácido fosfórico (90 %) y 5 ml de tungstato de sodio (0,5 M); calentamos a ebullición, enfriamos, transvasamos a un matraz aforado de 100 ml y enrasamos con agua destilada.
2. Preparamos una serie de testigos conteniendo 1 % de vanadio y cantidades variables de hierro en la siguiente forma: A 1 ml de solución de metavanadato de amonio ( 1 mg de vanadio por ml de solución), se le agregaron x ml de solución de hierro férrico (10 mg de Fe por ml de solución), 60 ml de agua destilada, 10 ml de ácido nítrico (1:1), 3 ml de ácido fosfórico (90 %) y 5 ml de tungstato de sodio (0,5 M); calentamos a ebullición, enfriamos, transvasamos a un matraz aforado de 100ml y enrasamos con agua destilada.

Los resultados obtenidos se pueden observar en el Cuadro N° 13.

Cuadro N° 13

mg. de Vanadio contenidos en c/testigo	mg. de hierro contenidos en c/testigo	% de Transmisión
0,0	0,0	100
1,0	0,0	59,5
1,0	30,0	52,5
1,0	60,0	52,5
1,0	90,0	53,0
1,0	120,0	52,0
1,0	140,0	52,5
1,0	150,0	52,5
1,0	160,0	52,5

Los valores del cuadro anterior ponen en evidencia la interferencia del hierro, por lo tanto podríamos tomar uno de los dos siguientes caminos para evitar dicha interferencia:

- a. extraer el hierro de las muestras, como aconsejaba la técnica original
- b. agregar hierro a los testigos y no extraerlo de las muestras.

Se ensayó la segunda posibilidad para eliminar los inconvenientes de una extracción; la primera se había aplicado anteriormente.

Teniendo en cuenta lo dicho en el párrafo anterior se practicó a continuación una serie de determinaciones:

1. Se preparó una serie de testigos, con concentraciones de vanadio diferentes, como se indican en el Cuadro N° 14 y conteniendo cada uno 100mg de Hierro férrico, en la siguiente forma:

A 2 ml de metavanadato de amonio (1 mg V = 1 ml) y 10 ml de cloruro férrico (10 mg Fe = 1 ml) se le agregaron 50 ml de agua destilada, 10 ml de ácido nítrico (1:1), 3 ml de ácido fosfórico (90 %) y 5 ml de tungstato de sodio (0,5 N); calentamos a ebullición, enfriamos y transvasamos a un matraz aforado de 100 ml y enrasamos con agua destilada. Leer el % de transmisión. Los resultados obtenidos se pueden observar en el Cuadro N° 14.

Cuadro N° 14

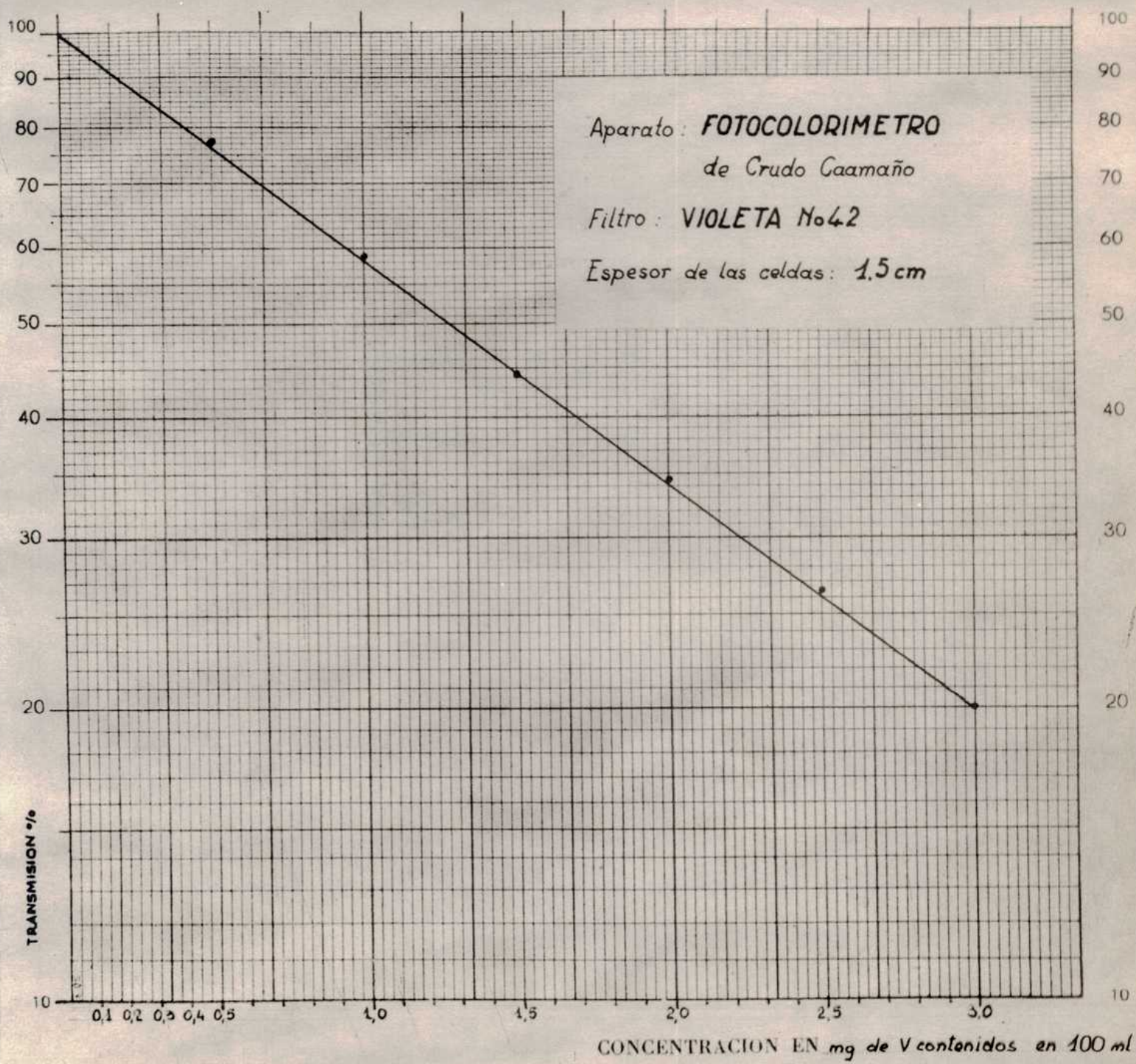
mg. de V contenidos en cada testigo	% de Transmisión
0,0	100
0,5	77
1,0	59
1,5	44,5
2,0	34,5
2,5	26,5
3,0	20

La curva obtenida por representación de estos valores se indica en el gráfico N° 4.

2. Se trataron una serie de muestras de 100 mg de azúcar patrón del Bureau of Standards en igual forma que lo fueron las muestras citadas en el Cuadro N° 10. Los valores hallados se pueden observar en el Cuadro N°

GRAFICO N° 4

$D = -\log T$



Cuadro N° 15

mg. de vanadio contenidos en las muestras				
Teórico			Determinado (b)	$\Delta E$ (b-a)
Presente	Agregado	Total (a)		
< 0,01	0,0	0,0	0,00	0,00
< 0,01	0,5	0,5	0,25	- 0,25
< 0,01	1,0	1,0	0,82	- 0,18
< 0,01	1,5	1,5	1,35	- 0,15
< 0,01	2,0	2,0	1,86	- 0,14
< 0,01	2,5	2,5	2,38	- 0,12
< 0,01	3,0	3,0	2,91	- 0,09

La falta de concordancia de los resultados nos indicaban que había algún componente que interfería. Comparando, nuevamente, la composición de los testigos y de las muestras se observó que mientras en los testigos existía el ión cloruro (de la solución de cloruro férrico) en las muestras puede considerarse que no existía, puesto que con el tratamiento con ácido perclórico que éstas sufrían el cloro era eliminado por lo menos en su mayor parte.

Con el objeto de salvar este inconveniente, se procedió a tratar los testigos en igual forma que las muestras. Las experiencias realizadas fueron las siguientes:

1. Preparación de los testigos: x ml de solución de metavanadato de amonio ( 1 mg V = 1 ml) y 10 ml de cloruro férrico (10 mg Fe = 1 ml) fueron tratados en igual forma que las muestras citadas en el Cuadro N° 10. Los valores obtenidos se muestran en el Cuadro N° 16.



Cuadro N° 16

mg. de V contenidos en cada testigo	% de Transmisión
0,0	100
0,0	99,5
0,1	95
0,3	84,5
1,0	58

La representación gráfica de estos valores se puede observar en el gráfico N° 5 - curva N° 1.

2. Preparación de las muestras: Se procedió en igual forma que en el experimento anterior. Los resultados obtenidos se demuestran en el Cuadro N° 17.

Las soluciones anteriores también fueron leídas en un espectrofotómetro de Beckman modelo D.U., utilizando el foto tubo azul y a 420 m $\mu$ . Los resultados obtenidos con este aparato se pueden observar en los Cuadros N° 18 y N° 19.

La representación gráfica de los valores del cuadro N° 18 no puede observarse en el gráfico N° 5, curva N° 2.

A continuación se realizaron una serie de experimentos en igual forma que éstas dos últimas series cuyos resultados pueden apreciarse en los Cuadros N° 20 y N° 21.

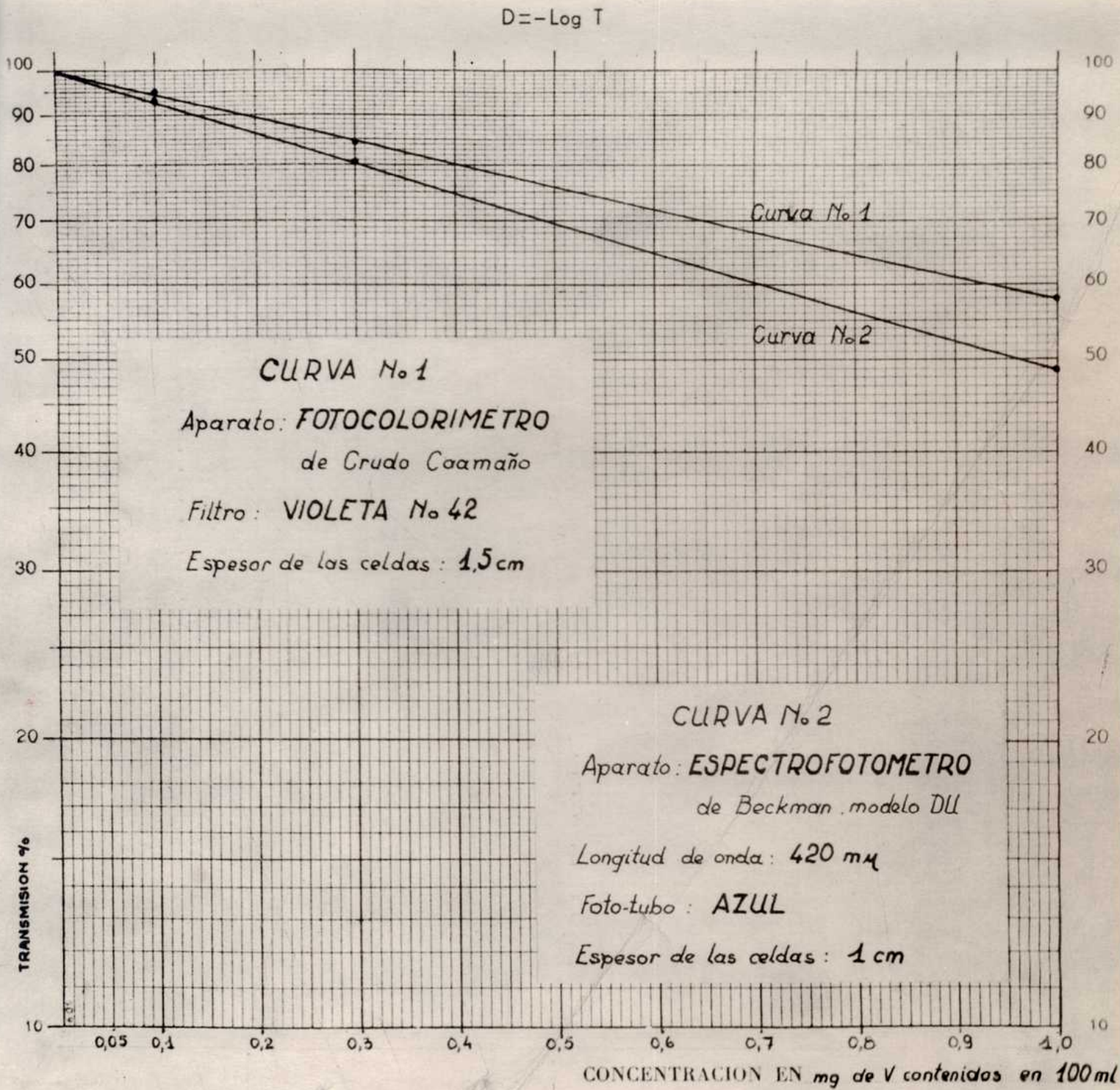
Cuadro N° 17

mg. de vanadio contenidos en las muestras				$\Delta E$ (b-a)
Teórico			Determinado (b)	
Presente	Agregado	Total (a)		
< 0,01	0,0	0,0	0,00	0,00
< 0,01	0,0	0,0	0,01	+ 0,01
< 0,01	0,1	0,1	0,10	0,00
< 0,01	0,3	0,3	0,30	0,00
< 0,01	1,0	1,0	1,00	0,00

Cuadro N° 18

mg. de vanadio contenidos en cada testigo	% de Transmisión Testigos
0,0	100
0,0	100
0,1	93
0,3	81
1,0	49

GRAFICO N° 5



Cuadro N° 19

mg. de vanadio contenidos en las muestras				$\Delta$ E
Teórico			Determinado	
Presente	Agregado	Total (a)		(b)
< 0,01	0,0	0,0	0,00	0,00
< 0,01	0,0	0,0	0,00	0,00
< 0,01	0,1	0,1	0,1	0,00
< 0,01	0,3	0,3	0,3	0,00
< 0,01	1,0	1,0	0,99	- 0,01

Cuadro N° 20

mg. de vanadio contenidos en cada testigo	% de Transmisión	
	Testigos	
	Serie N° 1	Serie N° 2
0,0	100	100
0,1	93	93
0,2	87,5	87,5
0,3	81,5	81
0,4	75,5	76
0,5	71,5	71,5
0,75	60,5	60
1,0	50,5	51
1,5	36	36
2,0	25	25,5
2,5	18	18,5
3,0	13	13

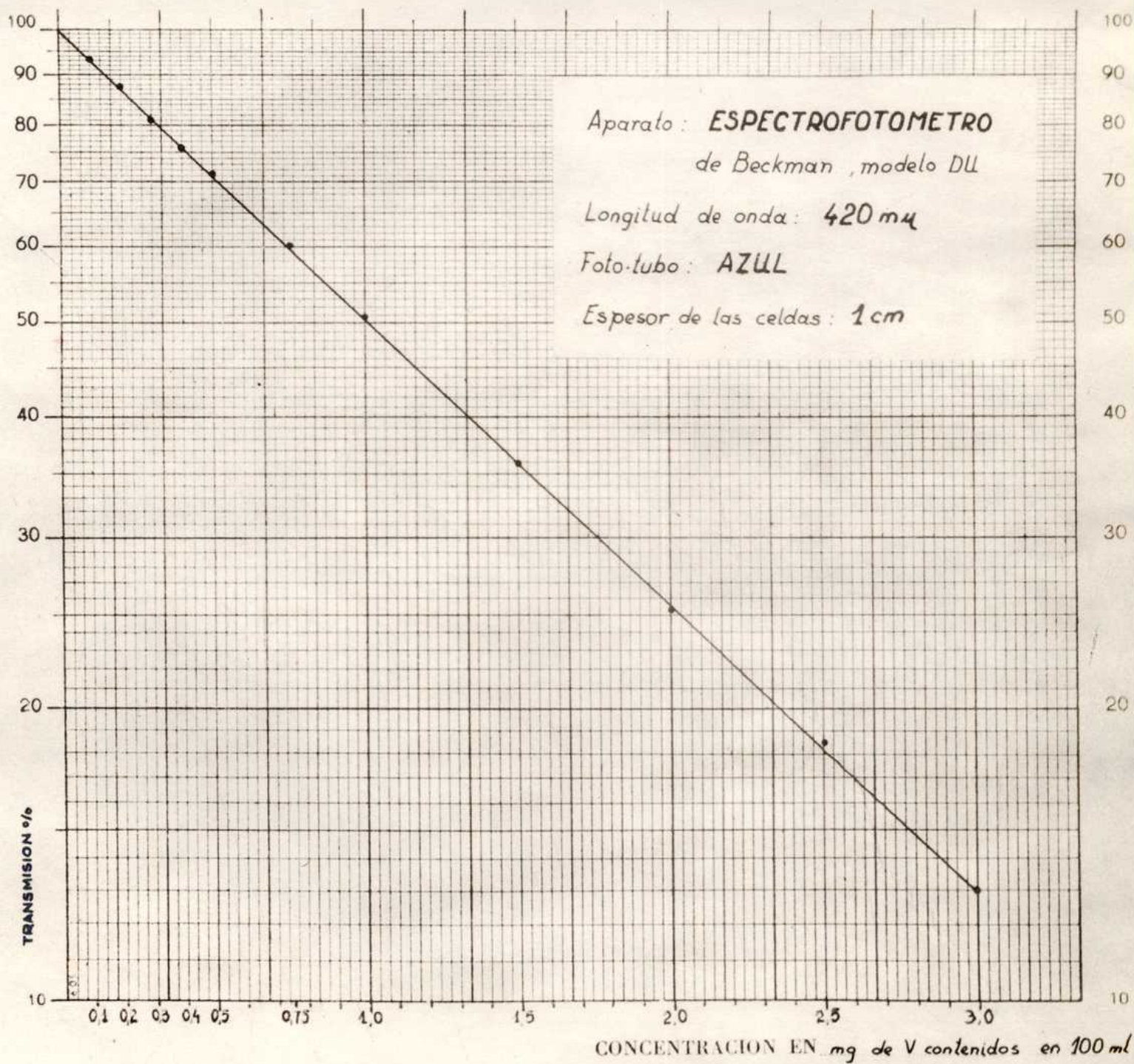
La representación gráfica de estos valores se puede observar en el gráfico N° 6.

Cuadro N° 21.

mg. de vanadio contenidos en las muestras				$\Delta E$
Teórico			Determinado	
Presente	Agregado	Total (a)		(b)
< 0,01	0,0	0,0	0,0	0,0
< 0,01	0,1	0,1	0,1	0,0
< 0,01	0,2	0,2	0,21	+ 0,01
< 0,01	0,3	0,3	0,31	+ 0,01
< 0,01	0,4	0,4	0,41	+ 0,01
< 0,01	0,5	0,5	0,50	0,0
< 0,01	0,75	0,75	0,75	0,0
< 0,01	1,0	1,0	1,03	+ 0,03
< 0,01	1,5	1,5	1,53	+ 0,03
< 0,01	2,0	2,0	2,01	+ 0,01
< 0,01	2,5	2,5	2,51	+ 0,01
< 0,01	3,0	3,0	3,04	+ 0,04

GRAFICO N° 6

$D = -\text{Log } T$



#### IV. ANALISIS DE DISTINTOS TIPOS DE ACEROS

Para el análisis de distintos tipos de aceros de composición conocida se adoptó la técnica indicada en la parte anterior tanto para la preparación de los testigos como para el tratamiento de las muestras.

A continuación se analizaron los siguientes aceros al cromo-vanadio-tungsteno cuya composición es la dada en el cuadro N° 22

Cuadro N° 22

Aceros	Componentes					
	C	W	Cr	V	Mn	Si
A	0,45	2,00	1,10	0,20	—	—
B	0,72	12,02	4,37	1,11	0,57	0,45
C	0,72	16,18	4,71	0,96	0,37	—

Las experiencias realizadas, así como los resultados se pueden observar en el Cuadro N° 23.

El cromo fué eliminado en algunas muestras, en otras no. La eliminación de cromo se practicó con el perclorato de plomo en la forma ya indicada; y, además con ácido clorhídrico pasándolo de esta manera a cloruro de cromilo (volátil).

Antes de efectuar las lecturas, en el espectrofotómetro, las soluciones fueron filtradas para eliminar el óxido de tungsteno formado.

El método de eliminación de cromo como cloruro de cromilo tiene el inconveniente de que el vanadio se puede eliminar como cloruro de vanadilo.

De acuerdo a los valores indicados en el Cuadro N° 23 se observa lo siguiente: cuando el contenido en cromo es menor del 1 % el mismo puede ser eliminado como cloruro de cromilo para lo cual hay que llevar a humos perclóricos, agregar ácido clorhídrico y volver a llevar a humos perclóricos,

Cuadro N° 23

Muestras de acero	mg. de vanadio		$\Delta E$	mg de V Determ. (2)	$\Delta E$	mg de V Determ. (3)	$\Delta E$
	Contenido	Determ. (1)					
A	0,2	0,2	0,0	---	---	---	---
B	1,11	1,06	-0,05	1,21	+0,10	1,09	+0,02
C	0,96	0,90	-0,06	---	---	---	---

- (1) Eliminando cromo como cloruro de cromilo
- (2) No eliminando cromo
- (3) Eliminando cromo como cromato de plomo

repetiendo esta operación varias veces (por lo menos tres). También puede determinarse el vanadio directamente sin eliminar el cromo. Además observamos que si el contenido de cromo es mayor de 1% debe ser eliminado y el método de eliminación de mejor resultado en estos casos es el del perclorato de plomo; esto también puede observarse en los cuadros N° 25 y N° 26 que se muestran más adelante.

A continuación se analizaron muestras del acero B a algunas de las cuales se les agregaron x mg de vanadio (solución de metavanadato de amonio, concentración 1 mg de vanadio por ml de solución); los resultados obtenidos pueden observarse en el Cuadro N° 24.

Determinación de vanadio en aceros con un contenido de cromo mayor de 4 %

Si el contenido de cromo es mayor de 4 % las técnicas volumétricas comunes no son adecuadas para determinar el vanadio, por lo tanto se quiso saber si se podía emplear la técnica colorimétrica descrita anteriormente.

Como no se disponía, en ese momento, de un acero de alto contenido en cromo se preparó una muestra de la siguiente manera:

A 100 mg del acero B, cuyo contenido en cromo es 4,37 % se le agregó



Cuadro N° 24

mg. de vanadio contenidos en las muestras			Determinado	$\Delta$ E (b-a)
Teórico		Total (a)		
Presente	Agregado			(b)
1,11	0,0	1,11	1,10	- 0,01
1,11	0,5	1,61	1,63	+ 0,02
1,11	1,0	2,11	2,10	- 0,01
1,11	2,0	3,11	3,00	- 0,11

se le agregó 13,8 mg de cromo (en forma de x ml de una solución valorada de ácido crómico); así se obtuvo una muestra cuyo contenido en cromo es 18,17 % aproximadamente. A esta muestra se le determinó el vanadio siguiendo la técnica ya adoptada pero procediéndose, o no, a eliminar el cromo, según podemos observar en el cuadro N°25.

Cuadro N° 25

Cr eliminado con	mg. de vanadio		$\Delta$ E
	Contenido en c/muestra	Hallado	
HCl	1,11	1,19	+ 0,08
No eliminado	1,11	2,68	+ 1,57
Perclorato de plomo	1,11	1,11	0

De acuerdo a los resultados obtenidos en el cuadro N° 25 el cromo debe ser eliminado ya sea con ácido clorhídrico o con perclorato de plomo .

A continuación se realizaron una serie de experiencias con el objeto de determinar:

a. Si el método era aplicable cuando el contenido de vanadio era mayor de 1 %.

b. Cual de las dos técnicas para eliminar el cromo era más conveniente

Las muestras analizadas estaban constituidas por 100 mg del acero B, 13,8 mg de Cr (en forma de x ml de una solución valorada de ácido crómico) y x ml de metavanadato de amonio ( 1 mg V = 1 ml); su composición, así como los resultados obtenidos se detallan en el cuadro N° 26

Cuadro N° 26

mg. de vanadio contenidos en cada muestra			Determ. (1)	$\Delta E$	Determ. (2)	$\Delta E$
Teórico						
Presente	Agregado	Total				
1,11	0,0	1,11	1,03	-0,08	1,11	0,0
1,11	0,5	1,61	1,33	-0,28	1,61	0,0
1,11	1,0	2,11	1,75	-0,36	2,12	+0,01
1,11	1,0	2,11	1,98	-0,13	2,09	-0,02
1,11	2,0	3,11	2,88	-0,23	3,0	-0,11

(1) Eliminando cromo cloruro de cromilo

(2) Eliminando cromo como cromato de plomo

De la observación del cuadro anterior deducimos que el método empleado para el análisis de las muestras, cuya composición se muestra en dicho cuadro, es aplicable; y además la técnica que da mejores resultados para la eliminación del cromo es la del perclorato de plomo.

Con el objeto de comprobar la exactitud del método, cuando se trabaja con perclorato de plomo, se efectuaron las determinaciones que se indi-

can en el Cuadro N° 27 sobre muestras de la siguiente composición:

A x ml de metavanadato de amonio (1 mg V = 1 ml) se le agregó 100 mg de Hierro ( 10 ml de solución de cloruro férrico; concentración 10mg de Fe por ml) y x mg de cromo (en forma de x ml de solución valorada de ácido crómico)

Cuadro N° 27

Muestras N°	Cada muestra contiene			Cr eliminado	mg.V hallados	$\Delta E$
	mg. V	mg. Fe	mg. Cr			
1	0,0	100,0	0,0	No	0,0	0,0
2	1,0	100,0	4,0	Si	1,0	0,0
3	1,0	100,0	4,0	No	1,27	+0,27
4	2,0	100,0	4,0	Si	2,0	0,0
5	2,0	100,0	4,0	No	2,22	+0,22
6	1,0	100,0	20,0	Si	1,01	+0,01
7	1,0	100,0	0,0	No	1,01	+0,01
8	2,0	100,0	20,0	Si	2,0	0,0
	2,0	100,0	0,0	No	2,0	0,0

La observación del cuadro anterior nos indica que en las muestras donde no se eliminó el cromo se obtuvieron valores erróneos elevados.

Determinación del vanadio contenido en un acero inoxidable del tipo 18/8

La técnica colorimétrica para la determinación del vanadio, se aplicó a un acero patrón del "National Bureau Standard" cuya composición está dada en el cuadro N° 28.

Cuadro N° 28

Standard Sample

101a. Steel

Componentes	%
C	0,049
Mn	0,465
P	0,017
SiO <sub>2</sub>	0,338
Cu	0,51
Ni	8,99
Cr	18,35
Vanadio	0,030
Mo	0,010
Co	0,070
N	0,044

Los experimentos efectuados se practicaron sobre muestras de 100 mg de acero inoxidable a las que se les agregaron x mg de vanadio (en forma de una solución de metavanadato de amonio; concentración 1mg de V = 1 ml).

La técnica empleada fué la utilizada en las últimas experiencias con eliminación del cromo con perclorato de plomo y sin filtración de la solución coloreada final antes de la lectura en el espectrofotómetro de Beckman modelo D U, ya que las muestras no contienen tungsteno.

La composición de las muestras así como los resultados obtenidos pueden verse en el Cuadro N° 29.

Cuadro N° 29

Muestras N°	mg. acero	mg. de vanadio			Determ.	$\Delta E$
		Teórico				
		Presente	Agregado	Total		
1	100,0	0,03	0,0	0,03	0,03	0,0
2	100,0	0,03	0,5	0,53	0,52	-0,01
3	100,0	0,03	1,0	1,03	1,02	-0,02
4	100,0	0,03	2,0	2,03	2,04	+0,01

Determinación del vanadio en aceros al cromo-vanadio y al cromo-vanadio-tungsteno

El procedimiento, para la determinación del vanadio, utilizado fué el que empleamos en las experiencias anteriores. Los aceros analizados son aceros patrones del "National Bureau of Standards" cuya composición figura en el Cuadro N° 30.

El análisis se practicó por duplicado sobre muestras de 100 mg de acero cada una. La técnica utilizada para la eliminación del cromo fué la del perclorato de plomo y en los casos de las muestras de acero 50 y 50a la solución coloreada final fué filtrada para la eliminación del tungsteno antes de la lectura colorimétrica. El aparato empleado fué un espectrofotómetro de Beckman modelo D U, con fototubo azul y longitud de onda de 420 m $\mu$ .

Los valores hallados se señalan en el cuadro N° 31.

Quadro N° 30

Componentes	Standards samples steels		
	Cr-V 30 o %	Cr-W-V 50 a %	Cr-W-V 50 %
C	0,489	0,660	0,656
Mn	0,707	0,287	0,204
P	0,019	0,020	0,027
S	0,014	0,007	0,031
Si	0,237	0,48	0,16
Cu	0,099	0,097	0,05
Ni	0,080	0,045	- - -
Cr	0,977	3,52	3,61
Vanadio	0,235	0,970	0,756
Mo	0,010	0,009	0,01
As	0,016	0,042	- - -
W	- - -	18,25	17,56
Sn	- - -	0,025	- - -

Quadro N° 31

Muestras N°	mg. de vanadio		$\Delta$ E
	Presente	Determinado	
30 o	0,235	0,23	-0,005
30 e	0,235	0,25	+0,015
50 a	0,970	0,98	+0,01
50 a	0,970	0,98	+0,01
50	0,756	0,75	-0,006
50	0,756	0,76	+0,004

**RESUMEN:**

Las experiencias realizadas y que hemos expuesto hasta el momento, así como los resultados obtenidos nos permiten proponer la siguiente técnica para la determinación del vanadio en aceros.

Alcance del método: es aplicable a contenidos de vanadio hasta 3 %, en aceros al vanadio, al cromo-vanadio, al cromo-vanadio-tungsteno, inoxidable, con alto contenido en cromo, etc.

Soluciones empleadas:

- a. Solución de metavanadato de amonio (1 mg de V = 1 ml)
- b. Solución de ácido clorhídrico (1:1)
- c. Solución de ácido nítrico (1:1)
- d. Solución de ácido perclórico (60 %)
- e. Solución de perclorato de plomo (0,5 M)
- f. Solución de ácido fosfórico (90 %)
- g. Solución de tungstato de sodio (0,5 M)
- h. Solución de cloruro férrico (10mg Fe = 1 ml)

Técnica:

Pesar 100 mg de muestra, al mg, y transferirla a un Erlenmeyer de 150 ml. Añadir 10 ml de ácido clorhídrico (1:1) y calentar hasta que el ataque haya finalizado. Agregar 5 gotas de ácido nítrico (1:1) para completar el ataque y oxidar al tungsteno si hubiese; hervir agitando de tanto en tanto para asegurarse que no quede tungsteno en el fondo. Continuar el agregado de ácido nítrico (1:1), gota a gota, hasta que el tungsteno se haya oxidado y aparezca como un residuo amarillo brillante sin partículas negras visibles. Agregar 7 ml de ácido perclórico (60 %) y evaporar hasta humos; continuar el calentamiento 15 minutos y luego unos cinco a diez minutos más. Enfriar la solución que debe quedar blanquecina; si no es así continuar el calentamiento y volver a enfriar. Añadir 40 ml de agua destilada, calentar a ebullición y añadir 5 ml de solución de perclorato de plomo

(0,5 M) con el fin de precipitar el cromo. Enfriar a la temperatura ambiente y filtrar a través de placa filtrante y al vacío. Tener la precaución de decantar el líquido pues el precipitado obstruye el filtro. Lavar el precipitado con agua destilada y fría (de pequeñas porciones y con no más de 25 ml).

Transvasar el filtrado a un Erlenmeyer de 250 ml con ayuda de agua destilada (con la menor cantidad posible). Concentrar el líquido por calentamiento hasta aproximadamente 60 ml, enfriar, agregar 10 ml de ácido nítrico (1:1), 3 ml de ácido fosfórico (90 %) y 5 ml de tungstato de sodio (0,5 M). Calentar a ebullición y mantenerla así durante 1 minuto, enfriar, transvasar a un matraz aforado de 100 ml y enrasar con agua destilada. Leer el % de transmisión a 420 m $\mu$  en un espectrofotómetro.

Si la muestra no contiene cromo ni tungsteno, se puede evitar el agregado del perclorato de plomo y por lo tanto la filtración posterior. Si no contiene cromo, pero contiene tungsteno se puede evitar el agregado del perclorato pero se debe filtrar antes de realizar la reacción colorimétrica.

#### Obtención de la curva de calibración

Se prepara una serie de testigos en la siguiente forma:

A x ml de solución de metavanadato de amonio (1 mg V = 1 ml) se le agregaron 10 ml de solución de cloruro férrico (10 mg Fe=1ml) 10 ml de ácido clorhídrico (1:1); calentar a ebullición, agregar 10 gotas de ácido nítrico (1:1), enfriar, añadir 7 ml de ácido perclórico (60 %), evaporar hasta humos y continuar con calentamiento suave durante 15 minutos. Enfriar, añadir 60 ml de agua destilada, 10 ml de ácido nítrico (1:1), 3 ml de ácido fosfórico (90 %), 5 ml de tungstato de sodio (0,5 M). Calentar a ebullición durante 1 minuto, enfriar, transvasar a un matraz aforado de 100 ml y enrasar con agua destilada. Leer el % de transmisión a 420 m $\mu$  en un espectrofotómetro.



Los testigos preparados contendrán 0 - 0,1 - 0,2 - 0,3 - 0,4 - 0,5 - 0,75 - 1,0 - 1,5 - 2,0 - 2,5 - 3,0 mg de vanadio por 100 ml de solución. Al primero de estos (el que no contiene vanadio) se le asigna el valor de 100 % de transmisión.

Se construye el gráfico  $A = -\log T$  en función de mg. de vanadio contenidos en 100 ml. de solución.

Expresión de los resultados:

El contenido de vanadio en la muestra se calcula con la siguiente expresión:

$$\% V = \frac{A}{p \cdot 10}$$

Siendo:

A - Cantidad de vanadio, en mg, presentes en los 100 ml de solución ( valor obtenido según curva de calibración)

p - Cantidad de acero, en g, presente en los 100 ml finales de la solución cuyo % de transmisión se determina en el espectrofotómetro.

Bibliografía

- (1) SANDELL, E.B.;
- "Colorimetric determination of traces of elements"  
Interscience Publishers, Inc., New York (1944)
- CHARLOT, G. and BEZIER, D.
- "Analise Cuantitative Minerale"  
Editeurs: Masson Et. Cie.; Paris (1955)
- SNELL, F.D. and SNELL, C.T.;
- "Colorimetri Methods of Analysis"  
D. Van Nostrand Co., New York (1949)
- HAYWOOD, F.W. and WOOD, A.A.R.;
- "Metallurgical Analysis by means of the spekter"  
Hilger & Wattes LTD, London (1955)
- (2) Citas de la reacción con el peróxido de hidrógeno , pag. 41
- (3) Citas de la reacción del fosfotungsto-vanadato, pag. 43
- (4) Citas de la reacción con la oxina, pag. 41
- (5) Mc KAVENEY, James, P. and FREISER, Henry;
- Analytical solvent extraction of V using acetylacetone  
Analytical Chemistry, 30, 526-9 (1958)
- MORRISON, G.H. and FREISER, Henry;
- "Solvent extraction in analytical Chemistry"  
John Wiley & Sons, Inc.; London

- (6) WRIGET, E.R. with MELLON, M.G.;  
The phosphotungstate method for vanadium  
Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.; 9, 251-4 (1937)
  
- (7) WISE, W. M. and BRANDT, W.W.  
Spectrophotometric determination of vanadium(V) with benzoyl-  
acetic acid and 1-hexanol  
Analytical Chemistry, 27, 1392-5 (1955)
  
- (8) VOGEL  
"Practical organic chemistry"
  
- (9) WELCHER, F.J.;  
"Organic Analytical Reagents"  
Van Nostrand Co., Inc., Princeton, N.J. (1947)
  
- (10) The Merck Index of Chemicals and Drugs  
Merck & Co., Inc.; Rahway, N.J., USA, (1960)